Kernmagnetische Resonanz an Kaliumdimeren in optisch gepumptem Kaliumdampf

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Wolfgang Kamke

aus Marburg

Marburg/Lahn 1978

Kernmagnetische Resonanz an Kaliumdimeren in optisch gepumptem Kaliumdampf

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Wolfgang Kamke

aus Marburg

Marburg/Lahn 1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg / Lahn
als Dissertation angenommen am 13.4.1978
Tag der mündlichen Prüfung am 21.4.1978
Berichterstatter: Prof. Dr. M. Elbel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. S. Großmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1 Alkalidimere, Rekombination und Dissoziation	5
2.2 Entstehung der Kernspinpolarisation der Moleküle	8
2.2.1 Optisches Pumpen an Alkaliatomen mit Hyperfeinstruktur	8
2.2.2 Übertragung von Kernspinpolarisation zwischen Atomen und Molekülen	12
2.3 Relaxation der Kernspinpolarisation der Moleküle	19
2.3.1 Die Relaxationsprozesse	19
2.3.2 Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziation	31
3. Das Prinzip der Messung	41
3.1 Zusammenhang zwischen Linienbreite und Stoßquerschnitten	41
3.2 Das Meßverfahren	42
3.3 Festlegung der Versuchsparameter	46
3.3.1 Die Fremdgasdichte	46
3.3.2 Temperatur und Kaliumdampfdruck	47
4. Beschreibung des Versuchsaufbaus und seiner Funktion	49
4.1 Das Resonanzgefäß	49
4.2 Die Lampe	52
4.3 Der Strahlengang	54
4.4 Das Magnetfeld	54
4.5 Die HF-Felder	55
4.6 Die Signalverarbeitung	56
4.7 Die Meßtechnik	56
5. Die Messungen	62
5.1 Bestimmung der Linienbreite	62
5.2 Kalibrierung der Aufzeichnung bezüglich des Magnetfelds	64

Seite

5.3 Die Hochfrequenzabhängigkeit der Linienbreite 65

5.4 Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite 66

6. Ergebnisse der Linienbreitenmessungen und Diskussion 68

6.1 Auswertung 68

6.2 Diskussion der Ergebnisse 72

6.2.1 Austauschstöße 72

6.2.2 Dissoziation 74

6.2.3 Rotationsdesorientierung 76

7. Messung des g_I-Faktors des Kaliumkerns in Kaliumdimeren 78

7.1 Die magnetische Abschirmung 78

7.2 Der Versuchsaufbau 81

7.3 Die Messungen 84

7.4 Die Auswertung 85

7.4.1 Die Anpassung der Signalkurvenform 85

7.4.2 Bestimmung der Resonanzfeldstärke 88

7.5 Ergebnisse und Diskussion 89

8. Literaturverzeichnis 93

9. Anhang: Daten der Alkaliatome und -moleküle 96

1. Einleitung

Mit der Methode des optischen Pumpens [1] werden seit langer Zeit atomare Stoßprozesse in Gasen untersucht. Das Gas wird mit dem Licht einer geeigneten atomaren Resonanzlinie bestrahlt. Dadurch wird eine Nichtgleichgewichtsbesetzung verschiedener Energieniveaus (meist Feinstruktur- oder Hyperfeinstrukturniveaus) erzeugt. Geeignete Polarisation des anregenden Lichts läßt eine Ungleichbesetzung innerhalb der Zeemanniveaus der betroffenen Zustände entstehen, die eine makroskopische Polarisation des Dampfes darstellt ("orientation" = Dipolpolarisation ($\langle J_z \rangle$, $\langle F_z \rangle$ usw.), "alignment" = Quadrupolpolarisation ($\langle J_z^2 - 1/3\, J(J+1) \rangle$ usw.)). Stoßen die Atome eines optisch gepumpten Dampfes untereinander, mit Atomen eines Fremdgases oder mit der Gefäßwand, so ändert sich die Besetzung der Zustände. Hat man eine Ungleichgewichtsbesetzung von Zeemanniveaus erzeugt, so macht sich dies in einer Relaxation der makroskopischen Polarisation des Gases bemerkbar. Dabei kann die in einem Zustand der Gasatome aufgebaute Polarisation auch auf andere, beim Anregungsprozeß nicht betroffene Zustände oder auf andere Atome übertragen werden.

Diese Phänomene können auf verschiedene Weise nachgewiesen werden. Stöße im angeregten Zustand können sehr leicht durch Beobachtung des Spektrums und der Polarisation des von den angeregten Atomen ausgesandten Fluoreszenzlichts untersucht werden. Eine Darstellung der hierbei an Alkaliatomen beobachtbaren Phänomene und ausführliche Literaturhinweise finden sich in den Dissertationen von W.Schneider [2] und B.Kamke [3].

Stöße im Grundzustand lassen sich untersuchen, indem man das Relaxationsverhalten eines optisch gepumpten Dampfes anhand der Transparenz des Dampfes bezüglich des Pumplichtstrahls oder eines zweiten Detektionslichtstrahls zeitlich aufgelöst beobachtet. (Erste Experimente von Dehmelt [4] und Franzen [5], Messung der longitudinalen Relaxationszeit)

Eine weitere Meßmethode ist die magnetische Resonanz: Der zu untersuchende Dampf wird in ein homogenes Magnetfeld gebracht, dann werden durch Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes mit der Larmorfrequenz Übergänge zwischen Zeemanniveaus induziert und damit die Polarisation des Dampfes reduziert. Dieses Verfahren ist bei Beobachtung des Fluoreszenzlichts auch für Atome im angeregten Zustand verwendbar, wird aber meist auf Atome im Grundzustand angewandt. Dabei mißt man die Transparenzänderung des Dampfes in Abhängigkeit von der Frequenz des magnetischen Wechselfeldes. Aus der Breite der so erhaltenen Resonanzkurven läßt sich die Relaxationszeit berechnen. (Messung der transversalen Relaxationszeit)

Durch Spinaustausch, d.h. Übertragung der Drehimpulsausrichtung eines Atoms beim Stoß auf ein anderes, ist es außerdem möglich, den Einfluß von Stößen auf solche Atome zu untersuchen, die aus bestimmten Gründen nur schwer oder gar nicht optisch gepumpt werden können. Diese Atome werden, wenn sie mit optisch gepumpten Atomen zusammenstoßen, ebenfalls polarisiert. Umgekehrt wird jede Desorientierung dieser Atome mittels Spinaustausch auf die optisch gepumpten Atome übertragen und kann so optisch nachgewiesen werden. Dehmelt führte diese Methode ein mit der Untersuchung der Spinresonanz freier Elektronen [6]. Einen allgemeinen Überblick über alle mit optischem Pumpen zusammenhängenden Phänomene und eine umfassende Literaturzusammenstellung gibt W.Happer in einem Artikel 1972 [7].

In den letzten Jahren gelang es, diese Art der Untersuchung auf zweiatomige Moleküle auszudehnen. Die Experimente befassen sich im wesentlichen mit Alkalidimeren, die in den jeweiligen Alkalidämpfen stets vorhanden sind. Dabei ist ein relativ hoher Fremdgasdruck erforderlich, um eine hinreichend hohe Molekülzahldichte zu erhalten. So sind, nachdem ein Molekülresonanzsignal zuerst in optisch gepumptem Cs - Dampf beobachtet wurde [8], die Alkalidimere Na_2 [9, 10], K_2 (erste Ergebnisse in [11]), Rb_2 [12] und Cs_2 [12, 13, 14] im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ genauer untersucht worden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung von Stoßprozessen von K_2 - Molekülen mit Neon als Fremdgas.

Durch optisches Pumpen wird zunächst Kaliumdampf polarisiert. Über die Hyperfeinstrukturwechselwirkung sind die Kerndrehimpulse an den Elektronenspin gekoppelt und werden daher durch das optische Pumpen ebenfalls polarisiert. Aus den Atomen des Dampfes bilden sich bei Stößen zweier Kaliumatome mit einem dritten Stoßpartner Moleküle (Rekombination), diese werden bei Stößen z.T. wieder zerlegt (Dissoziation). Die Kernspinausrichtung der K - Kerne bleibt während der kurzen Stoßdauer erhalten und wird so von den Atomen auf die Dimere und wieder zurück übertragen. Weiter wird auch bei Stößen zwischen Kaliumdimeren und -atomen, bei denen ein Atom des Moleküls durch den Stoßpartner ersetzt wird (Austauschstöße), Kernspinpolarisation zwischen Atomen und Molekülen übertragen. Auf diese Weise stehen atomare Polarisation und molekulare Kernspinpolarisation in enger Wechselwirkung miteinander. Magnetische Resonanz an den Kerndrehimpulsen der Moleküle kann daher optisch an der Transparenz des atomaren Dampfes nachgewiesen werden. Die Stoßprozesse, denen die Moleküle unterworfen sind, können aufgrund ihres Einflusses auf die Relaxation der Kernspinpolarisation und damit auf die Linienbreite der Resonanzkurven untersucht werden. Aus einer genauen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite bei verschiedenen Kalium- und Fremdgasdichten erhält man Aufschluß über die Beteiligung verschiedener Stoßprozesse an der Relaxation. Ziel der Arbeit ist es, Wirkungsquerschnitte für die einzelnen Stoßreaktionen anzugeben.

Neben den Anwendungen auf die Untersuchungen von Stoßprozessen wird die magnetische Resonanz, insbesondere die Kernresonanz zur Bestimmung von Aufspaltungsfaktoren wie g - Faktoren (magn. Momente), Kerndrehimpulsen, Quadrupolmomenten usw. herangezogen. Ein interessantes Problem ist dabei die Abhängigkeit des effektiven Kern-g-Faktors von der Umgebung des Kerns ("chemical shift"), d.h. der Einfluß der diamagnetischen Abschirmung durch die Elektronenhülle. Aus der Lage der Resonanzsignale, die - wie oben beschrieben - durch optisches Pumpen, Polarisationsaustausch zwischen Atomen und Molekülen und magnetische Kernresonanz gewonnen werden, kann das effektive

magnetische Moment der Kerne im Molekül bestimmt werden. Die neuesten Experimente dieser Art an Alkalidimeren (an Cs_2 [15], an Na_2 [16]) ermöglichen jetzt einen Vergleich der Abschirmungskonstanten von Molekülen und Atomen. Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, eine Bestimmung des Kern-g-Faktors im K_2 - Molekül vorzunehmen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Alkalidimere, Rekombination und Dissoziation

Hat man ein Alkalimetall in einem evakuierten Gefäß, so stellt sich innerhalb kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen dem festen oder flüssigen Metall und der Dampfphase im umgebenden Raum ein. Dieses ist gekennzeichnet durch einen bestimmten Dampfdruck. Dieser ist dadurch bestimmt, daß der Teilchenstrom I_{des} aus dem Metall in den umgebenden Raum genau so groß ist wie der Teilchenstrom I_{ads} aus dem Dampfraum zurück ins Metall:

$$I_{des} = I_{ads} \tag{2.01}$$

Für die Stromdichten an der Metalloberfläche - räumliche Inhomogenitäten außer Acht gelassen - gilt dasselbe:

$$j_{des} = j_{ads} \tag{2.02}$$

Wegen $j_{ads} = \frac{n\bar{v}}{4}$ mit $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT_{Dampf}}{\pi m}}$ (2.03)

und $j_{des} = j(T_{Metall})$ (2.04)

gilt $$n = \frac{4}{\bar{v}} j(T_{Metall})$$

$$= 4\sqrt{\frac{\pi}{8}\frac{m}{kT_{Dampf}}} \cdot j(T_{Metall}) \tag{2.05}$$

und mit $$p = nkT_{Dampf} \tag{2.06}$$

folgt daraus $$p = \sqrt{2\pi mkT_{Dampf}} \cdot j(T_{Metall}) \tag{2.07}$$

Für Temperaturgleichheit zwischen Dampf und Metall stellt Gl.(2.07) die Dampfdruckkurve des jeweiligen Metalls dar.

Nun ist hier noch nicht spezifiziert worden, von was für Teilchen die Rede ist, d.h. in welcher Form der Dampf vorliegt. Es muß sich keineswegs immer um monoatomaren Dampf handeln, es können auch zwei- oder mehratomige Moleküle aus dem Metall heraustreten. Dann gilt die o.a. Betrachtung i.allg. für jede Spezies allein. Bei Alkalimetallen erhält man im für optische

Messungen interessanten Druckbereich für Dimere einen Dampfdruck, der um etwa drei Zehnerpotenzen unter dem der Atome liegt [17]. In Abb.2.1 sind die Dampfdruckkurven für Na, K, Rb und Cs und ihre Dimere dargestellt (nach Nesmeyanov [17]).

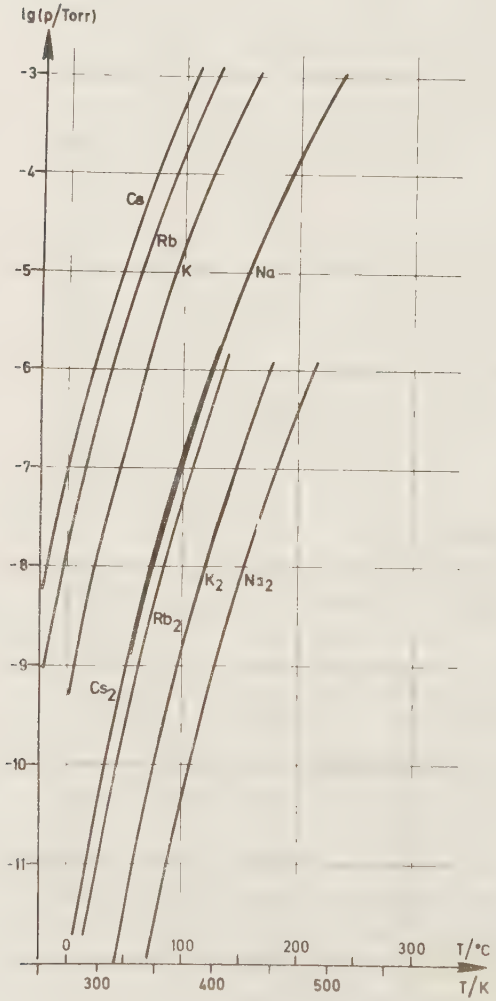

Abb.2.1:
Dampfdruckkurven der Alkalimetalle, für Atome und Dimere, nach [17].

Die Erzeugungs- und Vernichtungsraten und damit der Dampfdruck der verschiedenartigen Teilchen sind aber nur dann voneinander unabhängig, wenn innerhalb des Dampfraums keine Umwandlung von einer in die andere Teilchensorte stattfindet. Im Fall eines Alkalidampfes im Gleichgewicht mit dem Metall ist eine solche Umwandlung die Rekombination und Dissoziation zweiatomiger Moleküle. Dissoziation findet statt bei Stößen zwischen Molekülen A_2 und Atomen A oder, wenn noch andere Atome B vorhanden sind, zwischen Molekülen A_2 und Atomen B, Rekombination bei Dreierstößen zwischen Atomen:

$$\begin{aligned} A_2 + A &\longleftrightarrow A + A + A \\ A_2 + B &\longleftrightarrow A + A + B \end{aligned} \qquad (2.08)$$

Der jeweils nur indirekt beteiligte Stoßpartner ist notwendig, um die Dissoziationsenergie in Form von kinetischer Energie aufzunehmen (Rekombination) bzw. bereitzustellen (Dissoziation). Dissoziation findet außerdem bei Stößen der Dimere mit der Gefäßwand statt:

$$A_2 + Wand \longrightarrow A + A + Wand \qquad (2.08a)$$

Für die Dichte n_M der zweiatomigen Moleküle eines Alkalidampfes müssen wir also vollständig schreiben

$$\dot{n}_M = \dot{n}_M\,(des.) + \dot{n}_M\,(ads.) + \dot{n}_M\,(Rekomb.) + \dot{n}_M\,(Diss.) \qquad (2.09)$$

Im stationären Gleichgewicht ist $\dot{n}_M = 0$.

Unter den realistischen Bedingungen im Experiment ist die Dichte des zugesetzten Fremdgases (Atome B) um viele Zehnerpotenzen größer als die der Alkaliatome, so daß die Rekombinations- und Dissoziationsraten bei Stößen mit Alkaliatomen völlig vernachlässigbar sind gegenüber denen bei Stößen mit Fremdgasatomen. Die Fremdgasdichte ist außerdem hinreichend hoch, um die Diffusionszeit $\tau_{D\,Diff}$ der Dimere zur Wand so zu vergrößern, daß auch die Wanddissoziation vernachlässigt werden kann. Wir können demnach schreiben:

$$\dot{n}_M(\text{Rekombination}) = k_{DR} \cdot n_A^2 \cdot n_B \qquad (2.10)$$

$$\dot{n}_M(\text{Dissoziation}) = -\, n_B \cdot \bar{v}_{MB} \cdot \sigma_{DD_B} \cdot n_M \qquad (2.11)$$

Sowohl die Rekombinationsratenkonstante k_{DR} ("DR" = "Dimer Recombination") als auch der Dissoziationswirkungsquerschnitt σ_{DD} ("DD" = "Dimer Dissociation") hängen von der Temperatur T des Dampfes ab.

Mit wachsender Fremdgasdichte werden diese beiden Terme immer größer und überwiegen schließlich die beiden ersten Terme in Gl.(2.09), so daß im stationären Gleichgewicht die Dichte der Dimere letztlich nur noch durch die Gleichung

$$k_{DR}(T) \cdot n_A^2 \cdot n_B - n_B \cdot \underbrace{\bar{v}_{MB} \cdot \sigma_{DD_B}(T)}_{= k_{DD}(T)} \cdot n_M = 0 \qquad (2.12)$$

oder $$n_M = K(T) \cdot n_A^2 \qquad (2.13)$$

bestimmt wird, wobei die Konstante K noch von der Temperatur des Fremdgases abhängt, jedoch nicht von seiner Dichte. Außerdem wurde von Kastler [18] 1968 gezeigt und von Alzetta et al. [19] im Experiment bestätigt, daß K noch vom Polarisationsgrad P_S des Elektronenspins $\vec{S}$ der Alkaliatome abhängig ist:

$$K(P_S) = K(0) \cdot (1 - P_S^2) \qquad (2.14)$$

Anschaulich heißt das, daß zwei Alkaliatome nur Moleküle im Singulett - Zustand ($^1\Sigma_g^+$) bilden, der Triplett - Zustand enthält keine gebundenen Zustände. Mit den im Experiment erreichbaren Polarisationsgraden bleibt man in der Größenordnung Prozent; es besteht daher keine Gefahr, daß die Molekülzahldichte durch starkes optisches Pumpen zu sehr reduziert wird.

2.2 Entstehung der Kernspinpolarisation der Moleküle

2.2.1 Optisches Pumpen an Alkaliatomen mit Hyperfeinstruktur

In Abb.2.2 ist das Energieschema des Grundzustands und der beiden ersten angeregten Zustände von Alkaliatomen mit Kerndrehimpuls I = 3/2 (^{7}Li, ^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb) dargestellt. In unpolarisiertem Dampf sind alle acht Zeemanniveaus des Grundzustands gleich stark besetzt. Strahlt man zirkularpolarisiertes

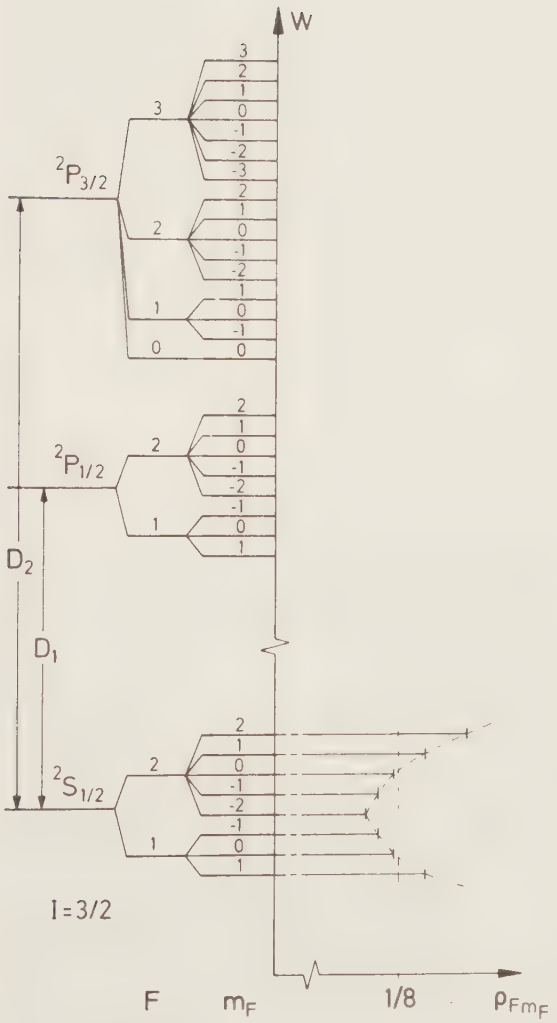

Abb.2.2:
Termschema der drei tiefsten Zustände von Alkaliatomen mit I = 3/2. Eingezeichnet ist eine Spinaustauschverteilung der Besetzungswahrscheinlichkeiten im Grundzustand.

Licht auf der D_1- oder D_2-Linie ein, dann ändert sich in der Regel die Besetzung der Zeemanzustände, so daß sich im Grundzustand eine von Null verschiedene Polarisation $\langle S_z \rangle$ ergibt. Wegen der starken Hyperfeinstrukturwechselwirkung im Grundzustand verteilt sich die Polarisation auf Elektronen- und

Kernspin, man erhält demnach auch eine Polarisation $\langle I_z \rangle$ im Kernspinsystem. Für die beiden Hfs-Zustände ergeben sich daraus Polarisationen $\langle F_z \rangle_{F=I+1/2}$ und $\langle F_z \rangle_{F=I-1/2}$ des Gesamtdrehimpulses $\vec{F}$. Für Alkaliatome, die alle einen Elektronenspin S = 1/2 besitzen, läßt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen $\langle F_z \rangle$, $\langle S_z \rangle$ und $\langle I_z \rangle$ berechnen [9]:

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2I+1} \cdot \left(\langle F_z \rangle_{I+1/2} - \langle F_z \rangle_{I-1/2} \right)$$
$$\langle I_z \rangle = \frac{2I}{2I+1} \langle F_z \rangle_{I+1/2} + \frac{2I+2}{2I+1} \langle F_z \rangle_{I-1/2} \qquad (2.15)$$

Für I = 3/2 gilt dann

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{4} \left(\langle F_z \rangle_{F=2} - \langle F_z \rangle_{F=1} \right)$$
$$\langle I_z \rangle = \frac{3}{4} \langle F_z \rangle_{F=2} + \frac{5}{4} \langle F_z \rangle_{F=1} \qquad (2.16)$$

Wie die Besetzung der Zeemanzustände im einzelnen aussieht, ergibt sich aus der Lösung der Bilanzgleichungen für die Besetzungswahrscheinlichkeiten. Dabei sind zu berücksichtigen:

1. die eingestrahlte Lichtintensität,
2. die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den verschiedenen bei der Lichtabsorption und -emission betroffenen Zeemanzuständen des Grundzustands und der angeregten Zustände (Tabelle in [2], berechnet nach [20]),
3. der Einfluß von zustandsändernden Stößen mit Fremdgasatomen auf die Verteilung im angeregten Zustand (→ Gleichverteilung (Dehmelt [4]), Experimente von Hanle [21] ("Depolarisation des Fluoreszenzlichts"), Elbel et al. [23] ("D_2-Pumpen") und Wood und Mohler [22] ("Sensibilisierte Fluoreszenz")),
4. Relaxation im Grundzustand durch Stöße an Fremdgasatomen und an der Gefäßwand [25,26],
5. Polarisationsaustausch ("Spinaustausch") der optisch gepumpten Atome mit anderen paramagnetischen Atomen oder untereinander (→ "Eigenspinaustausch" [24,25,26]).

Bilanzgleichungen und deren Lösungen sind u.a. für Spezialfälle von Dehmelt [4] und Franzen et al. [27], allgemeiner

von Raith [28] angegeben worden. Raith diskutiert auch den Einfluß von Fremdgasstößen im angeregten Zustand, insbesondere die beiden Grenzfälle ohne Fremdgas und mit hoher Fremdgasdichte, allerdings ohne Berücksichtigung des Eigenspinaustauschs. Im Fall einer hohen Fremdgasdichte zeichnet sich eine solche "Pump"-verteilung dadurch aus, daß im F=2 - Zustand die Terme mit positivem m_F stärker besetzt sind, im F=1 - Zustand die Terme mit negativem m_F (bei σ^+-Licht-Einstrahlung, umgekehrt bei σ^-). Dies ist in Abb.2.3 veranschaulicht. Bei

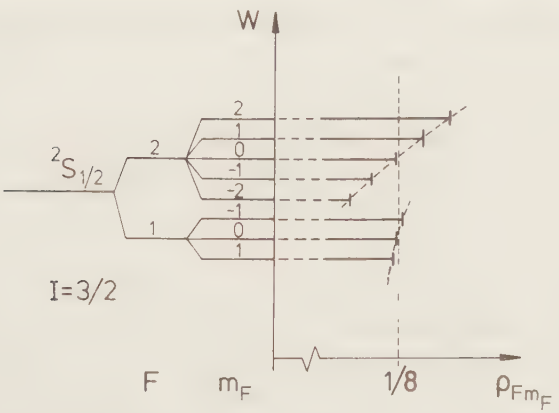

Abb.2.3: Beispiel einer Pumpverteilung im Alkaligrundzustand (mit I = 3/2) nach der von W.Raith angegebenen Lösung der Bilanzgleichungen für hohe Fremdgasdichte.

hinreichend hoher Dichte der Alkaliatome, wie sie bei den meisten optischen Pump - Experimenten vorliegt, hat man allerdings eine starke Kopplung der Besetzungszahlen der Zeemanzustände durch Spinaustauschstöße der Alkaliatome untereinander, so daß sich nach kurzer Zeit eine sog. Spinaustauschverteilung einstellt [24,25,26]. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten sind dann gegeben durch

$$\varrho_{F,m_F} \propto e^{-\beta m_F} \qquad (2.17)$$

Eine solche Besetzung ist für D_1-σ^+-Anregung in Abb.2.2 eingezeichnet. Hier sind unabhängig vom Hfs-Zustand die Zeemanniveaus mit positivem m_F stärker besetzt als die mit negetivem m_F. Aus den Intensitäten der magnetischen Resonanzsignale konnte entnommen werden, daß bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment eine Spinaustauschverteilung vorgelegen hat. (Vgl. dazu [26] und [9].)

2.2.2 Übertragung von Kernspinpolarisation zwischen Atomen und Molekülen

Die in optisch gepumptem Alkalidampf vorhandenen Dimere können bei Stößen mit den Atomen Kernspinpolarisation von diesen übernehmen. Das soll im folgenden näher erläutert werden.

Die Übertragung von Kernspinpolarisation läßt sich für den Fall $I = 1/2$ am leichtesten verstehen. Für höhere Kernspins, zu denen auch der Kernspin des Kaliums ($I = 3/2$) und die der meisten anderen Alkaliatome gehören, ändert sich prinzipiell nichts an der Beschreibungsweise, nur wird die Zahl der zu betrachtenden Zustände unübersichtlich groß. Wir stellen uns also Atome mit $I = 1/2$ und $J = S = 1/2$ vor, die sich in verschiedenen Zuständen $|F,m_F\rangle$ mit $F = 0,1$ und $m_F = -F,\ldots,F$ befinden können, und Dimere, die sich in verschiedenen Zuständen $|\mathcal{S} = 0,\ M_S = 0,\ T, M_T\rangle$ mit $T = 0,1$ und $M_T = -T,\ldots,T$ befinden können. Dabei bedeutet $\vec{F} = \vec{S}+\vec{I}$, $\vec{\mathcal{S}} = \vec{S}_1+\vec{S}_2$, $\vec{T} = \vec{I}_1+\vec{I}_2$. $F, m_F, \mathcal{S}, M_S, T, M_T$ sind die dazugehörigen Quantenzahlen. $\vec{T}$ bezeichnet also den Gesamtkerndrehimpuls, $\vec{\mathcal{S}}$ den Gesamtelektronendrehimpuls des Moleküls. Zu beachten ist, daß Moleküle nur im Singulett-Zustand, d.h. mit $\mathcal{S} = 0$ gebildet werden.

Betrachten wir zunächst die Bildung von Molekülen durch Rekombination

$$A + A + B \longrightarrow A_2 + B \qquad (2.18)$$

und untersuchen alle möglichen Kombinationen $|F_1,m_{F_1}\rangle|F_2,m_{F_2}\rangle$, die beim Stoß mit zwei Alkaliatomen auftreten können. Entwickelt man die $|F,m_F\rangle$ nach $|S,m_S,I,m_I\rangle$- Funktionen und bildet aus diesen symmetrisierte Molekülwellenfunktionen, so läßt sich aus den Entwicklungskoeffizienten die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen eines Singulett-Zustands berechnen [29]. Es ergibt sich für die verschiedenen Kombinationen von $|F_1,m_{F_1}\rangle$ mit $|F_2,m_{F_2}\rangle$ folgendes Bild:

		F_1, m_{F_1}			
		1,1	1,0	0,0	1,-1
F_2, m_{F_2}	1,1	0	1/4	1/4	1/2
	1,0	1/4	1/4	1/4	1/4
	0,0	1/4	1/4	1/4	1/4
	1,-1	1/2	1/4	1/4	0

(Angegeben ist jeweils die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß von $|F_1,m_{F_1}\rangle$ mit $|F_2,m_{F_2}\rangle$ ein Stoßkomplex im elektronischen Singulett-Zustand entsteht.) Wegen der Forderung eines Singulett-Zustands ist die Molekülbildung in 3/4 aller Fälle (in unpolarisiertem Dampf, wo jede Stoßkombination gleich wahrscheinlich ist) ausgeschlossen. Man erkennt in dem Diagramm auch deutlich, daß im Falle einer vollständigen Polarisation, wenn nur noch $|1,1\rangle$- $|1,1\rangle$- oder $|1,-1\rangle$- $|1,-1\rangle$-Stöße vorkommen, eine Molekülbildung nicht mehr erfolgt. Wie die Wahrscheinlichkeit mit wachsender Polarisation abnimmt, wird später in diesem Abschnitt diskutiert.

Welcher Molekülzustand $|0,0,T,M_T\rangle$ bezüglich des Kerndrehimpulses bei diesen Stößen entsteht, ist im folgenden Diagramm dargestellt. (Angegeben ist jeweils das mögliche Wertepaar T,M_T.) Bei $M_T = 0$ liegt in der Hälfte aller Fälle ein T=1-Zustand, sonst ein T=0-Zustand vor. $M_T = 1$ gehört stets zu $T = 1$.

		F_1, m_{F_1}			
		1,1	1,0	0,0	1,-1
F_2, m_{F_2}	1,1	—	1,+1	1,+1	1,0 0,0
	1,0	1,+1	1,0 0,0	1,0 0,0	1,-1
	0,0	1,+1	1,0 0,0	1,0 0,0	1,-1
	1,-1	0,0 1,0	1,-1	1,-1	—

Polarisiert man den Dampf, dann wachsen die Besetzungszahlen von Zuständen mit z.B. positivem m_F auf Kosten derer von Zuständen mit negativem m_F. Stöße entsprechend dem linken und oberen Teil des Diagramms passieren häufiger, die entsprechend dem rechten und unteren Teil werden seltener. Es werden dann mehr Moleküle mit positivem M_T als mit negativem gebildet.

Da die Dissoziationsrate unabhängig von der Ausrichtung der Kernspins ist, ist im stationären Gleichgewicht die Zahl der Dimere mit positivem M_T größer als die der mit negativem. Das Kernspinsystem der Moleküle übernimmt also bei Rekombinationsstößen Polarisation aus dem atomaren System. Umgekehrt beeinflußt die Polarisation der Dimere über die Dissoziation, wenn auch nur sehr geringfügig, die Polarisation der Atome. Letzteres ist für den Nachweis der molekularen Polarisation wichtig, der auf optischem Wege anhand der atomaren Polarisation erfolgen soll.

Für die Fälle $I = 3/2$ und $I = 1/2$ wurde eine numerische Berechnung des Erwartungswerts der z-Komponente des Gesamtkernspins der Moleküle $\langle T_z \rangle$ in Abhängigkeit vom Erwartungswert der z-Komponente des Elektronenspins der Atome $\langle S_z \rangle$ durchgeführt. Man geht aus von Zuständen $|F_1, m_{F_1}\rangle$ und $|F_2, m_{F_2}\rangle$ der Stoßpartner mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten $\varrho_{F_1 m_{F_1}}$ und $\varrho_{F_2 m_{F_2}}$. Mögliche Molekülzustände sind

$$|S, M_S, T, M_T\rangle = \sum_{\substack{m_{s_1}' \\ m_{s_2}'}} |m_{s_1}'\rangle |m_{s_2}'\rangle \langle m_{s_1}' m_{s_2}' | S M_S\rangle \cdot \sum_{\substack{m_{I_1}' \\ m_{I_2}'}} |m_{I_1}'\rangle |m_{I_2}'\rangle \langle m_{I_1}' m_{I_2}' | T, M_T\rangle \quad (2.19)$$

mit der Nebenbedingung

$$S = 0 \text{ (Singulett)}, \quad M_S = 0, \quad m_{s_2}' = -m_{s_1}' \; .$$

Entwickelt man noch die $|F, m_F\rangle$ nach $|m_S, m_I\rangle$:

$$|F, m_F\rangle = \sum_{\substack{m_I \\ m_S}} |m_I\rangle |m_S\rangle \langle m_I, m_S | F, m_F\rangle \; , \qquad (2.20)$$

so läßt sich leicht die Projektion

$$\langle S, M_S, T, M_T \,|\, F_1, m_{F_1}, F_2, m_{F_2}\rangle$$

berechnen, deren Betragsquadrat die relative Molekülbildungswahrscheinlichkeit darstellt. Die Forderung nach Singulett-Zuständen führt dabei stets zu den Nebenbedingungen

$$S = 0, \quad M_S = 0 \; , \; m_{s_2} = -m_{s_1} \; ,$$
$$m_{I_1} + m_{I_2} = M_T \quad , \; m_{F_1} + m_{F_2} = M_T \qquad (2.21)$$

Es ist

$$|\langle S\, M_S\, T\, M_T \,|\, F_1\, m_{F_1}\, F_2\, m_{F_2}\rangle|^2 =$$
$$\Big| \sum_{\substack{m_{I_1}, m_{I_2} \\ m_{s_1}, m_{s_2}}} \langle S M_S | m_{s_1} m_{s_2}\rangle \langle T M_T | m_{I_1} m_{I_2}\rangle \cdot \langle m_{I_1} m_{s_1} | F_1 m_{F_1}\rangle \langle m_{I_2} m_{s_2} | F_2 m_{F_2}\rangle \Big|^2 \qquad (2.22)$$

mit der o.g. Nebenbedingung, eine Summe über Produkte von Clebsh-Gordon-Koeffizienten, die sich leicht auswerten läßt [29]. Die Polarisation des Dampfes wird durch die Besetzungszahlen ϱ_{F, m_F} bestimmt. Die Polarisation $\langle T_z\rangle$ der bei Rekombinationsstößen entstehenden Moleküle ergibt sich dann aus

$$\langle T_z\rangle = \sum_{\substack{T, M_T \\ F_1, m_{F_1} \\ F_2, m_{F_2}}} \varrho_{F_1 m_{F_1}} \varrho_{F_2 m_{F_2}} |\langle S M_S T M_T \,|\, F_1 m_{F_1} F_2 m_{F_2}\rangle|^2 \cdot M_T \qquad (2.23)$$

mit NB (2.21)

und $|\langle S M_S T M_T | F_1 m_{F_1} F_2 m_{F_2}\rangle|^2$ aus (2.22)

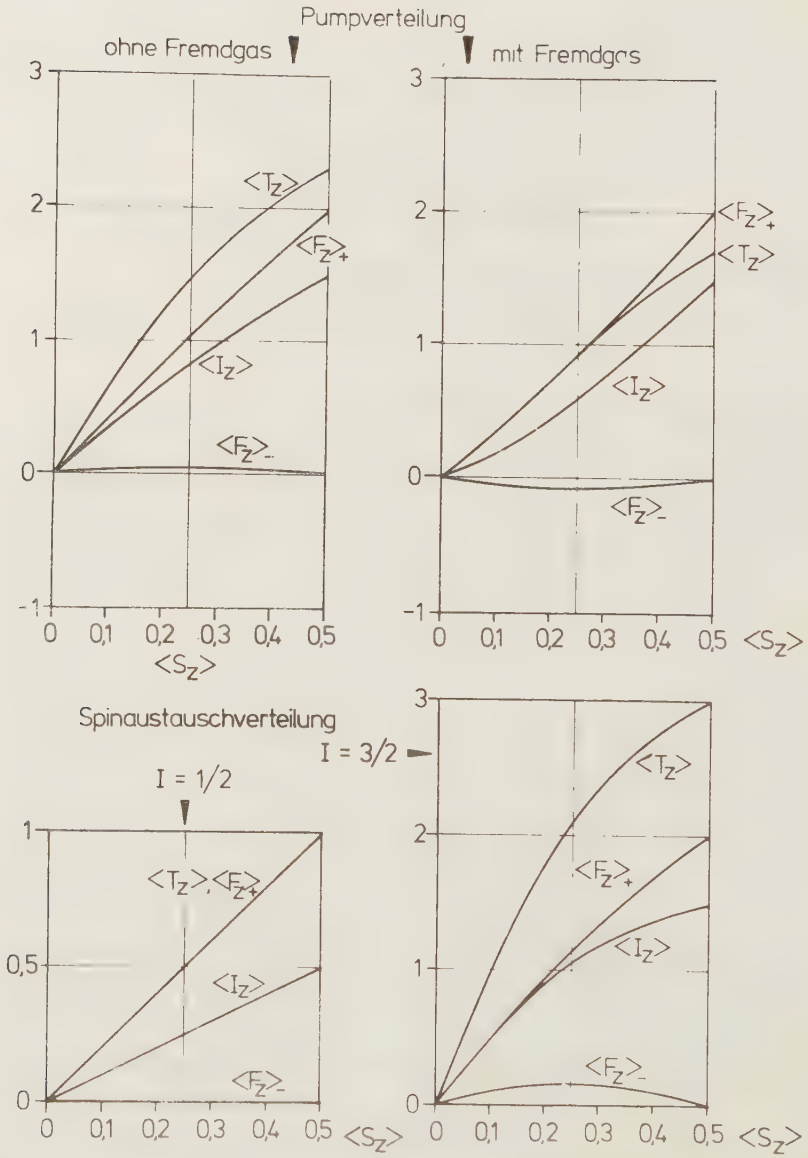

Abb.2.4: $\langle T_z \rangle$, $\langle F_z \rangle_+$, $\langle F_z \rangle_-$ und $\langle I_z \rangle$ in Abhängigkeit von $\langle S_z \rangle$ für die Atome und die durch Rekombination entstehenden Moleküle für verschiedene Verteilungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten ϱ_{F,m_F} im atomaren Grundzustand.

Die Nebenbedingung reduziert allerdings die Zahl der freien Summationsindizes erheblich.

Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abb.2.4 in Abhängigkeit von der Elektronenspinpolarisation $\langle S_z \rangle$ dargestellt. Für I = 3/2 wurden verschiedene Verteilungen für die ϱ_{F,m_F} angenommen, und zwar eine Spinaustauschverteilung nach Gl.(2.17) und die Pumpverteilungen mit und ohne Fremdgas nach Raith [28]. Für jeden Fall wurden die Erwartungswerte $\langle I_z \rangle$, $\langle F_z \rangle_{F=I+1/2}$ und $\langle F_z \rangle_{F=I-1/2}$ mitberechnet und miteingetragen. Zum Vergleich wurden auch für I = 1/2 und eine Spinaustauschverteilung die gleichen Größen berechnet. Rekombinationsstöße in polarisiertem Dampf übertragen also Polarisation in das Kernspinsystem der Moleküle, der dabei erreichbare Polarisationsgrad ist jedoch von der Verteilung der Besetzungszahlen der Atome auf die Hfs-Zeemanzustände abhängig. Unabhängig von der Verteilung und von I ist dagegen die relative Wahrscheinlichkeit für Molekülbildung $w(\langle S_z \rangle)$. Sie hat genau den von Kastler vorhergesagten und von Alzetta et al. [19] gemessenen Verlauf, der in Abb.2.5 angegeben ist.

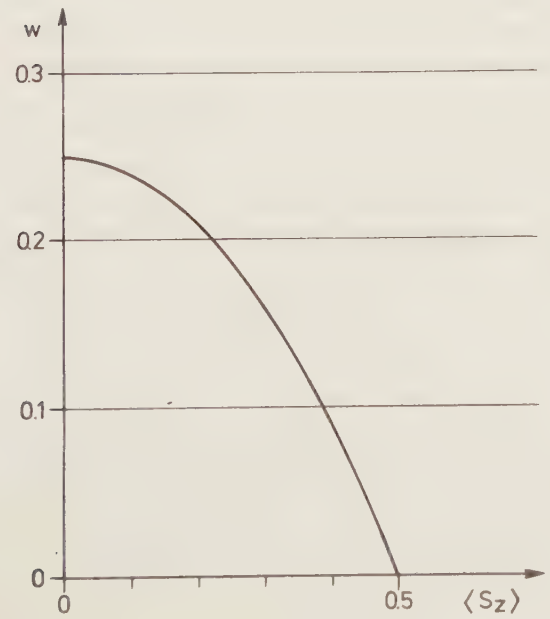

Abb.2.5:
Relative Molekülbildungswahrscheinlichkeit

$$w(\langle S_z \rangle) = \sum_{\substack{T,M_T,\\ F_1,m_{F_1},\\ F_2,m_{F_2}}} \varrho_{F_1 m_{F_1}} \varrho_{F_2 m_{F_2}} \cdot |\ldots|^2 \qquad (2.24)$$

mit NB (2.21)
und $|\ldots|^2$ aus (2.22):

$$w(\langle S_z \rangle) = w(\langle S_z \rangle = 0) \cdot \cdot (1 - (\langle S_z \rangle / S)^2) \qquad (2.25)$$

Ein weiterer Stoßprozeß führt zu einem Polarisationsaustausch zwischen Atomen und Molekülen. Bei Stößen zwischen Alkaliatomen und -molekülen

$$A + A_2 \longrightarrow A_2 + A$$

kann nämlich ein Atom aus dem Molekül durch das vorher freie Atom ersetzt werden, dessen Kernspinausrichtung dann in das Molekül übernommen wird. Umgekehrt wird dabei mit dem freigewordenen Atom die Kernspinpolarisation der Moleküle dem atomaren System mitgeteilt. Für $I = 1/2$ lassen sich dafür die Reaktionsgleichungen so angeben:

$$\begin{aligned} A^{\uparrow} + A_2^{\uparrow\downarrow}\ (M_T=0) &\rightleftharpoons A_2^{\uparrow\uparrow}(M_T=+1) + A^{\downarrow} \\ A^{\uparrow} + A_2^{\downarrow\downarrow}\ (M_T=-1) &\rightleftharpoons A_2^{\uparrow\downarrow}(M_T=0) + A^{\downarrow} \end{aligned} \qquad (2.26)$$

Die Pfeile kennzeichnen die Ausrichtung der einzelnen Kernspins. Natürlich gibt es noch mehr mögliche Austauschstöße, diese beinhalten jedoch keinen Polarisationstransfer.

Bei positiver Polarisation des atomaren Dampfes sind Stoßprozesse von links nach rechts in den o.a. Gleichungen wahrscheinlicher als umgekehrt, solange bis sich durch Erhöhung der Zahl der Moleküle mit positiver und Verringerung derer mit negativer Kernspinausrichtung ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Genau so wie bei der Rekombination und Dissoziation besteht also auch über die Austauschstöße eine starke Kopplung zwischen der molekularen und der atomaren Kernspinpolarisation und damit natürlich wegen der Hyperfeinstrukturwechselwirkung auch der Elektronenspinpolarisation der Atome.

Welcher von den beiden hier betrachteten Prozessen überwiegend für den Polarisationsaustausch verantwortlich ist, hängt von den experimentellen Bedingungen ab. Bei hoher Fremdgasdichte werden sicher die Rekombination und die Dissoziation die entscheidende Rolle spielen, bei niedriger Fremdgasdichte werden die Austauschstöße den größeren Beitrag liefern. In jedem Fall besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen atomarer und molekularer Polarisation. Das ermöglicht es, Störungen der Kernspinpolarisation der

Moleküle, etwa durch magnetische Resonanz, an einer dieser Störung folgenden Änderung der atomaren Polarisation optisch nachzuweisen, indem die Transparenz des Dampfes gegenüber dem Pumplichtstrahl gemessen wird. Diese Änderung ist allerdings wegen der geringeren Molekülzahldichte erheblich kleiner, als sie bei ähnlichen Experimenten durch magnetische Resonanz an Atomen erzeugt werden könnte, und damit natürlich auch entsprechend schwieriger nachzuweisen.

2.3 Relaxation der Kernspinpolarisation der Moleküle

2.3.1 Die Relaxationsprozesse

Wie die Polarisation der Atome, so erfährt auch die der Moleküle eine Relaxation. Diese kommt zustande durch die verschiedenen Stoßprozesse, die ein Molekül erfahren kann. Dazu gehören natürlich sowohl die Dissoziation und Rekombination eines Moleküls als auch die Austauschstöße.

Bezeichnen wir mit N die Zahl der Moleküle, die zu einem bestimmten Zeitpunkt t noch keinen Austauschstoß erfahren haben, so können wir schreiben

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau_{DE}} \cdot N \qquad (2.27)$$

mit einer Austauschstoßzeitkonstanten τ_{DE} (DE = "Dimer Exchange"), die praktisch die mittlere Zeit zwischen zwei Austauschstößen ein und desselben Moleküls darstellt. Man setzt

$$\frac{1}{\tau_{DE}} = n_A \cdot v_{rel_A} \cdot \sigma_{DE} \qquad (2.28)$$

wobei n_A = Dichte der Alkaliatome (diese sind die Stoßpartner der Moleküle.),

v_{rel_A} = mittlere Relativgeschwindigkeit zwischen Alkaliatomen und -dimeren

und σ_{DE} = der durch diese Gleichung definierte Wirkungsquerschnitt für Austauschstöße ist.

Für die Polarisation des molekularen Kernspins $\langle T_z \rangle$ läßt sich eine ähnliche Bilanzgleichung aufstellen:

$$\left.\frac{d\langle T_z\rangle}{dt}\right|_{\text{Austauschstöße}} = -\frac{1}{\tau'_{DE}}\left(\langle T_z\rangle - 2\langle I_z\rangle\right) \qquad (2.29)$$

wobei τ'_{DE} die Relaxationszeitkonstante der molekularen Kernspinpolarisation ist. Wie hängt nun τ'_{DE} mit τ_{DE} zusammen? Das läßt sich sehr einfach an einem Beispiel erläutern: Für den Fall $I = 1/2$ seien z.B. zum Zeitpunkt $t = 0$ $\langle I_z\rangle = -1/2$, $\langle T_z\rangle = 1$ und $N = N_0$. Wir haben also nur Moleküle mit positivem M_T (= +1), also mit beiden Kernspins im Molekül nach "oben" ausgerichtet. Alle Atome haben dagegen ihren Kernspin nach "unten" ausgerichtet. Vollführt nun ein Molekül mit einem Atom einen Austauschstoß, d.h. $dN = -1$, dann ändert sich die Polarisation $\langle T_z\rangle$ um

$$d\langle T_z\rangle = -\frac{1}{N_0} \qquad \left(\langle T_z\rangle = \frac{1}{N_0}\sum_{i=1}^{N_0} M_T\right)$$

d.h. $$\frac{d\langle T_z\rangle}{dN} = \frac{1}{N_0} \qquad (2.30)$$

Außerdem muß gelten (Gl.(2.27),(2.29)):

$$\frac{d\langle T_z\rangle}{dN} = \frac{\tau_{DE}}{\tau'_{DE}}\left(\frac{\langle T_z\rangle - 2\langle I_z\rangle}{N}\right) \qquad (2.31)$$

Wegen $\langle T_z\rangle = 1$, $\langle I_z\rangle = -1/2$, $N = N_0$ ist der Ausdruck

$$\frac{\langle T_z\rangle - 2\langle I_z\rangle}{N} = \frac{2}{N_0}$$

Daraus folgt $$\tau_{DE}/\tau'_{DE} = \frac{1}{2} \qquad (2.32)$$

d.h. die Relaxationszeit der Kernspinpolarisation, die gemessen wird, ist doppelt so groß wie die Austauschstoßzeit. Anders ausgedrückt: Bei einem Austauschstoß wird stets nur die Polarisation eines halben Moleküls betroffen. Damit wird

$$\frac{1}{\tau_{DE'}} = \frac{1}{2} n_A v_{rel_A} \sigma_{DE} \qquad (2.33)$$

Die Dissoziation muß in ihrem Einfluß auf die Relaxation mit der Rekombination zusammen betrachtet werden. Dabei gehen wir von einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Molekülbildung und -zerstörung aus, d.h. die Zahl der vorhandenen Moleküle soll sich nicht ändern. Jedes Molekül, so kann man sagen, durchläuft also einen Dissoziations - Rekombinationszyklus (auch wenn es hinterher aus anderen Atomen besteht als vorher) mit einer bestimmten Zeitkonstanten. Da wegen des Gleichgewichts genau so oft ein Molekül dissoziiert wie rekombiniert, ist diese Zeitkonstante gleich der Zeitkonstanten für Dissoziationsstöße τ_{DD} (DD = "Dimer Dissociation"). Sei N die Zahl der Moleküle, die zu einem bestimmten Zeitpunkt t noch keinen Dissoziations - Rekombinationszyklus durchlaufen haben, so gilt

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau_{DD}} N \qquad (2.34)$$

mit

$$\frac{1}{\tau_{DD}} = n_B \cdot v_{rel_B} \cdot \sigma_{DD} \quad , \qquad (2.35)$$

da die Dissoziation fast ausschließlich bei Stößen mit Fremdgasatomen (Index B = "buffer gas") stattfindet. σ_{DD} ist der durch Gl.(2.35) definierte Wirkungsquerschnitt für Dissoziationsstöße.

Die Relaxation, die aufgrund von Dissoziation und Rekombination erfolgt, läßt sich durch die Bilanzgleichung

$$\left.\frac{d\langle T_z\rangle}{dt}\right|_{Diss./Rek.} = -\frac{1}{\tau_{DD}}\left(\langle T_z\rangle - 2\langle I_z\rangle\right) \quad *) \qquad (2.36)$$

beschreiben. Wieder stellt sich die Frage, wie die

---

*) Der Term $-2\langle I_z\rangle$ ist nur richtig, wenn $\langle I_z\rangle$, gemittelt über die Atome, die ihre Polarisation an ein Molekül abgeben, identisch ist mit dem $\langle I_z\rangle$ des gesamten Ensembles. Wegen der Abhängigkeit der Molekülbildung von $\langle S_z\rangle$ bei der Rekombination kann der Erwartungswert von I_z für die Atome, die im Singulett-Zustand stoßen, durchaus verschieden sein von dem des gesamten Ensembles. Das zeigen auch die in Abb.2.4 dargestellten Kurven: Für die beiden Pumpverteilungen ist i.allg. $\langle T_z\rangle \neq 2\langle I_z\rangle$ im Gleichgewicht. Nur für die Spinaustauschverteilung ist stets $\langle T_z\rangle = 2\langle I_z\rangle$.

Relaxationszeit τ'_{DD} und die Stoßzeit τ_{DD} zusammenhängen. Nehmen wir uns wieder das o.g. Beispiel mit $I = 1/2$ und $\langle I_z \rangle = -1/2$, $\langle T_z \rangle = 1$, $N = N_0$ zum Zeitpunkt $t = 0$, so gilt, wenn ein Molekül einen Dissoziations - Rekombinationszyklus durchläuft,

$$dN = -1$$

und $$d\langle T_z \rangle = -2/N_0$$

Nach Gleichungen (2.34) und (2.36) muß wieder gelten:

$$\frac{d\langle T_z \rangle}{dN} = \frac{\tau_{DD}}{\tau'_{DD}} \left(\frac{\langle T_z \rangle - 2\langle I_z \rangle}{N} \right) \qquad (2.37)$$

Mit den Anfangsbedingungen ergibt sich daraus

$$\tau_{DD} / \tau_{DD}' = 1 \qquad (2.38)$$

d.h. die Relaxation durch Dissoziation und Rekombination erfolgt mit derselben Zeitkonstanten wie die Dissoziationsstöße selbst. Bei einem solchen Stoßvorgang wird eben das ganze Molekül mit seiner Polarisation betroffen. Damit wird

$$\frac{1}{\tau'_{DD}} = n_B \, v_{rel\,B} \, \sigma_{DD} \qquad (2.39)$$

Die ersten Messungen am Cäsium [12,14] und die Messungen dieser Arbeit zeigten, daß die Dimere einem weiteren Relaxationsprozeß unterworfen sind, der durch eine starke Hfs-Wechselwirkung im Molekül erklärt werden kann. Dazu betrachten wir hier einmal den Hamiltonoperator eines zweiatomigen homöonuklearen Moleküls. Die Terme für elektronischen Zustand, Vibration und Rotation sind hier uninteressant. Wir gehen davon aus, daß die K_2-Moleküle sich im elektronischen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ befinden und über mehrere Vibrations- und Rotationsniveaus verteilt sind. Dabei liegt das unter den gegebenen experimentellen Bedingungen am häufigsten vorkommende Rotationsniveau bei etwa $J = 50$. Daher wird die Hyperfeinstruktur in Abb.2.6 als Beispiel für die Niveaus $J = 50$ und $J = 49$ dargestellt. Die Rotationsenergie W_J wird näherungsweise durch

$$W_J = B_v \cdot J(J+1)$$

beschrieben; der Abstand zweier Rotationsniveaus im K_2-Molekül ist damit bei J = 50 ungefähr $2 B_v J = 100 B_v \approx h\,170\,\mathrm{GHz}$. Die Kerndrehimpulse der beiden K-Kerne sind wegen völlig identischer Wechselwirkung mit ihrer Umgebung zum Gesamtkerndrehimpuls $\hbar\vec{T} = \hbar(\vec{I}_1+\vec{I}_2)$ gekoppelt. Ein solcher, durch die Quantenzahlen J und T beschriebener Zustand spaltet im Magnetfeld $\vec{B}$ auf gemäß

$$\mathcal{H}_{TB} + \mathcal{H}_{JB} = -g_I \mu_N \vec{T}\cdot\vec{B} - g_J \mu_N \vec{J}\cdot\vec{B} \qquad (2.40)$$

Dabei ist hier der Einfluß der magnetischen Abschirmung vernachlässigt worden. Im starken Magnetfeld ($B \gtrsim$ einige 10 mT) liefern diese beiden Terme die größten Energiebeiträge verglichen mit den im folgenden diskutierten Hfs-Termen.

Die Hyperfeinstruktur wird durch die folgenden Terme beschrieben [30]:

$$\mathcal{H}_{Se} = h\delta\, \vec{I}_1\cdot\vec{I}_2 + \text{tensorielle Terme}$$

$$\mathcal{H}_S = hd \frac{1}{(2J-1)(2J+3)} \cdot \frac{T(T+1)+4I(I+1)}{(2T-1)(2T+3)} \cdot \left\{3(\vec{T}\cdot\vec{J})^2 + \tfrac{3}{2}\vec{T}\cdot\vec{J} - \vec{T}^2\vec{J}^2\right\}$$

$$\text{mit } d = \frac{1}{h}\frac{\mu_0}{4\pi}(g_I\mu_N)^2 \left\langle \frac{1}{R^3}\right\rangle$$

$$\mathcal{H}_{TJ} = -hc\,\vec{T}\cdot\vec{J} \qquad (2.41)$$

$$\mathcal{H}_Q = -hb \frac{1}{(2J-1)(2J+3)} \frac{1}{2I(2I-1)} \cdot \left(1 - \frac{T(T+1)+4I(I+1)}{(2T-1)(2T+3)}\right) \cdot \left\{3(\vec{T}\cdot\vec{J})^2 + \tfrac{3}{2}\vec{T}\cdot\vec{J} - \vec{T}^2\vec{J}^2\right\}$$

$$\text{mit } b = eqQ/h$$

Dabei bedeuten

- I die Kernspinquantenzahl eines Kerns,
- g_I den Kern-g-Faktor,
- μ_N das Kernmagneton,
- h das Planck'sche Wirkungsquantum,
- R den Abstand der beiden Kerne im Molekül,
- eQ das elektrische Quadrupolmoment eines Kerns,
- q den elektrischen Feldgradienten am Ort der Kerne längs der Kernverbindungsachse.

δ, d, c und b bezeichnen die jeweiligen Wechselwirkungskonstanten.

Der erste der angegebenen Terme unterscheidet sich aus mehreren Gründen deutlich von den anderen. Er beschreibt eine sog. indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung der beiden Kernspins untereinander. Ein Kernspin beeinflußt die Elektronenhülle des Moleküls (wegen der endlichen Elektronendichte am Kernort im $^1\Sigma_g^+$-Zustand, daher auch "Kontaktwechselwirkung"), diese wiederum beeinflußt den zweiten Kernspin. Vollständig läßt sich diese Wechselwirkung nur durch einen Tensoroperator zwischen $\vec{I}_1$ und $\vec{I}_2$ beschreiben, bei häufigen Stößen der Moleküle aber bleibt nach der Mittelung über alle Orientierungen des Moleküls nur der skalare Anteil.

Diese Wechselwirkung ist nur für heteronukleare Moleküle interessant. Sie ist dort diejenige, die erst eine Kopplung der Kernspins $\vec{I}_1$ und $\vec{I}_2$ zu $\vec{T}$ bewirkt, die sich ja bei homöonuklearen Molekülen stets zu $\vec{T}$ zusammenfassen lassen. Bei heteronuklearen Molekülen äußert sie sich auch als Hyperfeinstruktur in magnetischen Resonanzexperimenten. Dagegen ist sie bei homöonuklearen Molekülen in einem solchen Experiment grundsätzlich nicht nachweisbar [32]*). Deshalb ist in Abb.2.6 die Größe der Aufspaltung bezüglich T mit Daten aus einer Messung am NaK-Molekül [16] berechnet, für K_2 kann sie natürlich einen ganz anderen Wert haben. Allerdings sollte man einen ähnlichen Wert wie für NaK erwarten.

Die nun schon mehrfach erwähnte Abb.2.6 soll an einem Beispiel die im Molekül auftretenden Hfs-Wechselwirkungen anschaulich darstellen. Da es hier um einen Vergleich der Größenordnungen der einzelnen Wechselwirkungen geht und nicht um eine genaue Berechnung der Termlagen (Es wird sich zeigen, daß bei häufigen Stößen jede Hyperfeinstruktur verschwindet.), wird auf eine Zusammenfassung der drei $\vec{T}$-$\vec{J}$-Wechselwirkungen, wie sie von den letzten drei Termen in Gl.(2.41) angegeben wird, verzichtet. Diese drei Beiträge werden in Abb.2.6 einzeln und unabhängig voneinander dargestellt.

---

*) Man kann sich auch sehr leicht überlegen, daß die Übergangsfrequenzen erlaubter Dipolübergänge im homöonuklearen Fall sich nicht unterscheiden.

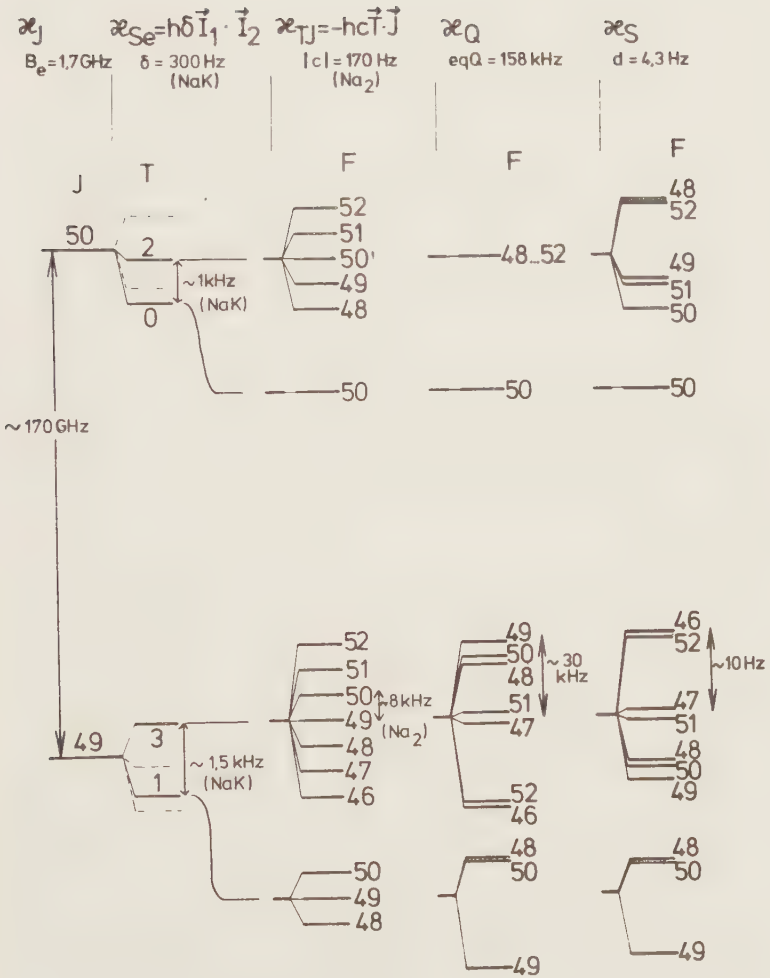

Abb.2.6: Hyperfeinstruktur des K_2-Moleküls für zwei Rotationszustände. Die Hfs-Terme, die bei Kopplung von $\vec{T}$ und $\vec{J}$ zu $\vec{F}$ entstehen, sind für jede Wechselwirkung einzeln dargestellt. Die Darstellung ist nicht maßstabstreu, jedoch sind die Hfs-Aufspaltungen verschiedener J- und T-Terme, die zum gleichen Hamiltonoperator gehören, im gleichen Maßstab gezeichnet.

Ausgehend von zwei für K_2 bei einer Temperatur von 400 K typischen Rotationsniveaus führt zunächst die indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung zu einer Aufspaltung bezüglich T, allerdings kann beim homöonuklearen Molekül im $^1\Sigma_g^+$-Zustand aus Symmetriegründen ein gerades J nur mit einem geraden T kombinieren, ein ungerades J dagegen nur mit einem ungeraden T. Die übrigen beiden T-Terme fallen jeweils aus. Der Termabstand verschiedener T-Niveaus liegt, wenn wir von der Messung am NaK-Molekül ausgehen, in der Größenordnung von 1 kHz.

Die weiteren Anteile des Hamiltonoperators $\mathcal{H}_S$, $\mathcal{H}_{TJ}$ und $\mathcal{H}_Q$ geben Anlaß zu einer Kopplung von $\vec{T}$ und $\vec{J}$ zu $\vec{F}$. $\mathcal{H}_S$ beschreibt die direkte Spin-Spin-Wechselwirkung (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) zwischen den Kernmomenten. Eine Abschätzung der Kopplungskonstanten d ergibt für K_2 Aufspaltungen der Größenordnung 10 Hz. Das ist zwar extrem klein, aber auch bei anderen Kernen kommt die Wechselwirkungsenergie nicht über Beträge hinaus, die einer Frequenz der Größenordnung 1 kHz entsprechen.

Von ähnlicher Größenordnung ist die durch $\mathcal{H}_{TJ}$ beschriebene Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen dem Kernmoment und dem durch die Molekülrotation am Kernort hervorgerufenen Magnetfeld. Allerdings wächst hier die Aufspaltung zwischen benachbarten F-Niveaus proportional zu J, was bei J = 50 schon zu einem ansehnlichen Beitrag führt. Hier mußte auf eine Messung am Na_2 [71] zurückgegriffen werden, für andere Alkalidimere sind noch keine Messungen bekannt. Wir nehmen dabei wieder an, daß die Wechselwirkung im K_2-Molekül von gleicher Größenordnung ist. Es ist aber wahrscheinlich, daß zwar das von der Rotation erzeugte Feld B′ von gleicher Größenordnung ist, die Wechselwirkungsenergie aber wegen des etwa sechsmal kleineren g_I-Faktors ($\mathcal{H}_{TJ} = -g_I \mu_N B' \vec{T}\cdot\vec{J}$ [31]) entsprechend kleiner ist. Das bedeutet, daß die Abstände benachbarter F-Niveaus bei etwa 1 kHz liegen werden.

$\mathcal{H}_{TJ}$ und $\mathcal{H}_S$ bestimmen bei den ganz leichten Kernen die Hyperfeinstruktur im Molekül. (z.B. bei H_2) Schon beim D_2 tritt aber eine starke Quadrupolwechselwirkung auf, die bei mittelschweren Kernen fast ausschließlich die Hyperfeinstruktur bestimmt. Es handelt sich hier um eine durch $\mathcal{H}_Q$

beschriebene Wechselwirkung zwischen den Kernquadrupolmomenten und dem elektrischen Feldgradienten am Kernort. Die Stärke der Wechselwirkung wird durch das Produkt aus beiden, eqQ, bestimmt. Für K_2 ergeben sich Termabstände der Größenordnung 10 - 60 kHz, also Werte, die groß gegenüber der Spin-Spin- und Spin-Bahn-Wechselwirkung sind. Dabei fällt einmal auf, daß die Anordnung der Terme bis aufs Vorzeichen die gleiche ist wie bei der direkten Spin-Spin-Wechselwirkung ($\mathcal{H}_S$). Das liegt daran, daß der Operator (in geschweiften Klammern in Gl.(2.41)) in beiden Fällen die gleiche Gestalt hat, allerdings nur im homöonuklearen Molekül. Deshalb lassen sich in diesem Fall die beiden Wechselwirkungen meßtechnisch auch nicht trennen. Zum anderen fällt auf, daß der Term T = 2 nicht aufspaltet. Das ergibt sich ganz einfach daraus, daß der Ausdruck in den großen runden Klammern in $\mathcal{H}_Q$ in Gl.(2.41) im Fall I = 3/2 für T = 2 verschwindet.

Genauer wollen wir nicht auf die Hyperfeinstruktur von Dimeren eingehen, uns soll der Überblick über die verschiedenen Wechselwirkungen und eine Abschätzung ihrer Stärke genügen. Das hat folgenden Grund: Es ist bei Messungen der magnetischen Resonanz an Dimeren in gasgefüllten Zellen, wie sie in den nächsten beiden Kapiteln beschrieben wird, noch nie eine Hyperfeinstruktur gefunden worden. Das läßt sich durch die Anwesenheit von Fremdgas erklären. Dieses ist ja notwendig, um depolarisierende Wandstöße zu verhindern ("Puffergas", "buffer gas"), außerdem soll gerade sein Einfluß auf die Relaxation gemessen werden. Stöße zwischen Molekülen und Fremdgasatomen führen, wenn sie nicht gerade eine Dissoziation bewirken, zu einer Desorientierung des Molekülrotationsvektors $\vec{J}$. Die mittlere Stoßzeit läßt sich abschätzen aus

$$\tau_{coll} = 1 / n_B \, v_{rel\,B} \, \sigma_{coll} \qquad (2.42)$$

Unter den Versuchsbedingungen ist

$$n_B \approx 10^{19}\,cm^{-3}$$

$$v_{rel_B} \approx 700\,m/s$$

$$\sigma_{coll} \approx 0{,}5 \cdot 10^{-14}\,cm^2$$ (gaskinetischer Wirkungsquerschnitt für K_2-Ne-Stöße)

Damit ist $$\tau_{coll} \approx 3 \cdot 10^{-10}\,s$$

Demgegenüber beträgt die Hfs-Präzessionszeit für K_2, wenn wir nur den stärksten Beitrag der Quadrupolwechselwirkung berücksichtigen,

$$\tau_{Hfs} = \left| \frac{h}{eqQ} \right| \approx 10^{-6}\,s \quad .$$

Wenn nicht jeder Stoß zur Umorientierung von $\vec{J}$ führt, ist die Umorientierungszeitkonstante τ_{JD} (JD = "J-Disorientation") mit

$$\frac{1}{\tau_{JD}} = n_B \cdot v_{rel_B}\, \sigma_{JD} \qquad (2.43)$$

etwas größer als τ_{coll}, aber immer noch sehr klein gegen τ_{Hfs}. Zwischen zwei Umorientierungsstößen bildet sich zwar für kurze Zeit eine Hyperfeinwechselwirkung aus, sie liefert aber für keinen der in Gl.(2.41) genannten $\vec{I}$-$\vec{J}$-Hfs-Terme im zeitlichen Mittel einen Energiebeitrag. Die hohe Zahl der Fremdgasstöße führt letztlich dazu, daß im Hamiltonoperator alle Terme, die $\vec{J}$ enthalten, im zeitlichen Mittel keinen Energiebeitrag leisten. Es bleibt nur der Zeeman-Term des Kerndrehimpulses, der eine Aufspaltung des Molekülgrundzustands im Magnetfeld bewirkt, und die indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung, die sich aber im Resonanzspektrum nicht äußert.

Während der kurzen Zeit der Kopplung zwischen Kerndrehimpuls und Rotation zwischen zwei Stößen wird aber, ganz analog zur Hyperfeinstruktur bei den Atomen, Kernspinpolarisation auf den Rotationsdrehimpuls übertragen und dort durch die häufigen Stöße vernichtet. Die Relaxation,

die das Kernspinsystem dadurch erfährt, wird davon abhängen, wie lange die Kopplung bestehen bleibt. Wenn die Zeit zwischen zwei Umorientierungsstößen $\tau_{JD} = 0$ ist, wird natürlich keine Polarisation übertragen und damit auch keine Relaxation stattfinden. Nimmt die Stoßrate ab, dann wird die Relaxation zunehmen. Wenn $\tau_{JD} \gtrsim \tau_{Hfs}$ ist, dann findet ein praktisch vollständiger Polarisationsausgleich zwischen $\vec{T}$ und $\vec{J}$ statt, die Relaxation wird also sehr stark und nimmt erst dann wieder ab, wenn die Umorientierungsstöße zu selten werden, um die $\vec{J}$-Polarisation zu vernichten. Dann kommen aber noch andere Effekte ins Spiel wie z.B. Wandstöße. Für den Fall hinreichend häufiger Stöße ist, wenn wir die Quadrupolwechselwirkung zwischen Kernmomenten und Rotation als die maßgebende Hyperfeinkopplung ansehen, die dadurch bedingte Relaxationszeit τ_Q gegeben durch [32]

$$\frac{1}{\tau_Q} = \frac{3}{40}\,\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(\frac{eqQ}{h}\right)^2 \cdot \tau_{JD} \qquad (2.44)$$
$$= C \cdot \tau_{JD}$$

Insgesamt haben wir eine Relaxationszeitkonstante τ, die sich aus den drei oben eingeführten Zeitkonstanten zusammensetzt nach

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{DE}} + \frac{1}{\tau_{DD}} + \frac{1}{\tau_Q} \qquad (2.45)$$
$$= \tfrac{1}{2} n_A v_A \sigma_{DE} + n_B v_B \sigma_{DD} + \frac{C}{n_B v_B \sigma_{JD}}$$
$$\text{mit } C = \frac{3}{40}\,\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(\frac{eqQ}{h}\right)^2$$

Die Messungen sollen Aufschluß darüber geben, wie sich die Relaxation aus diesen Beiträgen zusammensetzt, insbesondere, wie groß die drei Wirkungsquerschnitte σ_{DE}, σ_{DD} und σ_{JD} für K_2-Moleküle mit Neon als Fremdgas sind.

Wie Dichteänderungen die einzelnen Terme beeinflussen, ist sehr leicht zu erkennen. Die Temperaturabhängigkeit steckt außer in geringem Maße in den Relativgeschwindigkeiten besonders im Dissoziationsquerschnitt σ_{DD}. Eine Diskussion dieser Abhängigkeit soll im folgenden Abschnitt erfolgen.

Zur Veranschaulichung der bis hierher diskutierten Polarisationsübertragungs- und Relaxationsprozesse stelle man sich die verschiedenen Polarisationen als Wasser in Töpfen vor, die durch Rohre miteinander verbunden sind. Dies ist in Abb.2.7 verdeutlicht. Über die Verbindungsrohre erfolgt der Ausgleich der Wasserstände entsprechend dem Polarisationstransfer bis zum stationären Gleichgewicht. Durch die nach unten offenen Rohre kann Wasser abfließen entsprechend der Vernichtung von Polarisation durch die verschiedenen Relaxationsprozesse.

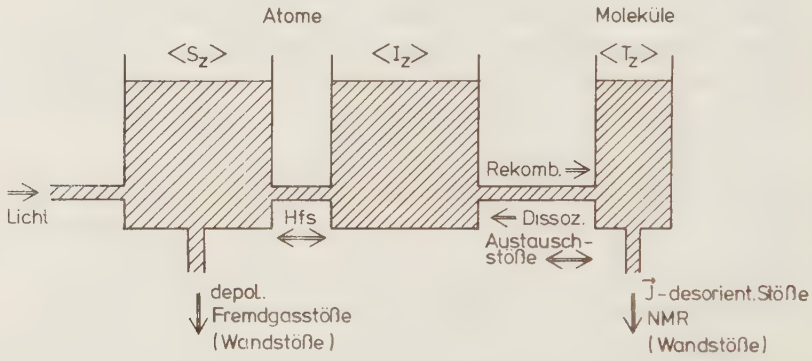

Abb.2.7: Schaubild zur Veranschaulichung der Polarisationsgewinn-,-übertragungs- und -verlustwege.

Auf den Dampf eingestrahltes Licht pumpt zunächst Polarisation in das ganze System, die über die atomare Hfs-Wechselwirkung auf Elektronen- und Kernspins aufgeteilt wird. Stöße mit Dimeren sorgen für die Weitergabe an das Kernspinsystem der Moleküle. Relaxation des atomaren Elektronenspins erfolgt im wesentlichen durch depolarisierende Fremdgasstöße, was uns hier aber nicht interessiert. Die Kernspinpolarisation der Dimere relaxiert über Rekombination, Dissoziation und Austauschstöße gegen einen zu $\langle I_z \rangle$ proportionalen Wert und über die molekulare Hfs-Wechselwirkung und J-desorientierende Stöße gegen den Wert 0. Wandstöße spielen hier wie auch beim Elektronenspin wegen der hohen Dichte keine wesentliche Rolle.

2.3.2 Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziation

Das Zerlegen eines zweiatomigen Moleküls in die beiden Atome erfordert Energie. Diese Dissoziationsenergie wird beim Stoß durch die kinetische Energie des Stoßpartners, in unserem Fall eines Neon-Atoms, aufgebracht. Da die Zahl der Atome, die eine hinreichend hohe Energie besitzen, mit der Temperatur wächst, und auch die Vibrations- und Rotationsanregungsenergie der Moleküle mit der Temperatur wächst,und damit die notwendige Dissoziationsenergie sinkt, erwarten wir einen Anstieg der Dissoziationswahrscheinlichkeit bzw. des Wirkungsquerschnitts σ_{DD} mit steigender Temperatur. Die bisher vielfach benutzte Arrhenius-Form

$$\sigma_{DD} \propto e^{-D_0/kT}$$

erscheint aus den in Kapitel 6 diskutierten Gründen zu ungenau für die Beschreibung der Dissoziation in einem Gas im thermischen Gleichgewicht. Hier soll versucht werden, eine bessere Beschreibung der Temperaturabhängigkeit zu finden.

Wir messen die Dissoziationsrate

$$\frac{1}{\tau_{DD}'} = n_B \langle v_B \sigma_{DD} \rangle ,$$

gemittelt über alle möglichen Stöße, gewichtet mit ihrer Wahrscheinlichkeit. Wenn wir dann

$$\frac{1}{\tau_{DD}'} = n_B \, v_B \, \sigma_{DD}$$

schreiben , dann meinen wir mit v_B die mittlere Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner und mit σ_{DD} einen mittleren Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation, der durch diese Gleichung definiert ist. Und zwar ist

$$\sigma_{DD} = \langle v_B \, \sigma_{DD} \rangle / v_B$$

Gesucht ist also ein Ausdruck für die Dissoziationsratenkonstante $\langle v_B \sigma_{DD} \rangle$, aus dem dessen Temperaturabhängigkeit hervorgeht.

Wir gehen dabei aus von einem elementaren Dissoziationsprozess, d.h. einem Stoß zwischen einem Edelgasatom (B) im Grundzustand und einem Alkalidimer (A_2), der zur Dissoziation führt. Die Stoßpartner sollen eine relative kinetische Energie E und dementsprechend eine relative Geschwindigkeit v

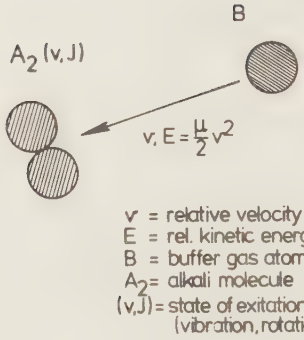

Abb.2.8: Elementarer Dissoziationsstoß.

besitzen, wobei

$$E = \frac{\mu}{2} v^2 \quad \text{bzw.} \quad v = \sqrt{\frac{2E}{\mu}} = v(E)$$

mit μ = reduzierte Masse der Stoßpartner

ist. $\sigma_{DD_{v,J}}$ sei der Wirkungsquerschnitt für Dissoziation bei diesem Stoß. Die Indizes v,J sollen den Anregungszustand (Vibration und Rotation) des Dimers bezeichnen, das sich in jedem Fall in seinem elektronischen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ befindet. $E_{v,J}$ bezeichnet die zugehörige Anregungsenergie (vom Grundzustand aus gemessen, nicht vom Potentialminimum) mit $E_{v,J} = E_v + E_J$. E_v steht dann für die Vibrationsenergie, E_J für die Rotationsenergie. Mit D_o wollen wir die Dissoziationsenergie des Moleküls vom Grundzustand aus bezeichnen. Für diese Stöße ist die Dissoziationsratenkonstante

$$= \sigma_{DD_{v,J}}(E) \cdot v(E)$$

Die mittlere Ratenkonstante im Gas läßt sich dann schreiben als Mittelung von elementaren Stoßraten über alle vorkommenden Anregungszustände (v,J) und alle Geschwindigkeiten v bzw. Energien E:

$$\langle \sigma_{DD}\, v \rangle = \sum_{v,J} P_{v,J} \int_E dp(E)\, \sigma_{DD_{v,J}}(E) \cdot v(E) \qquad (2.46)$$

Dabei ist $p_{v,J}$ die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen des angeregten Zustands (v,J) und dp(E) die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Relativenergie zwischen E und E+dE.

Für die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen wird eine Maxwellverteilung angenommen. Das führt auch bei der Relativgeschwindigkeit bzw. -energie auf eine gleichartige Verteilungsfunktion:

$$dp(v) = f(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu}{2}v^2/kT}\, v^2\,dv \qquad (2.47)$$

Mit $v = \sqrt{\frac{2E}{\mu}}$ und $\frac{1}{\mu}\sqrt{\frac{2E}{\mu}}\,dE = v^2\,dv$

wird

$$dp(E) = F(E)\,dE = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-E/kT}\cdot\frac{1}{\mu}\sqrt{\frac{2E}{\mu}}\,dE$$

$$= 4\pi\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-E/kT}\cdot\sqrt{2E}\,dE \qquad (2.48)$$

Damit wird das Produkt

$$v(E)\,dp(E) = 4\pi\left(\frac{1}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{\mu}}\,e^{-E/kT}\cdot 2E\,dE$$

$$= 4\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{2\mu}}\,e^{-E/kT}\cdot E\,dE$$

$$= \bar{v}\cdot\left(\frac{1}{kT}\right)^2\cdot e^{-E/kT}\cdot E\,dE \qquad (2.49)$$

$$\text{mit}\quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \qquad (2.50)$$

Dann ist

$$\langle\sigma_{DD}\,v\rangle = \sum_{v,J} p_{v,J}\int_E F(E)\,dE\;\sigma_{DD_{v,J}}(E)\,v(E)$$

$$= \sum_{v,J} p_{v,J}\int_E \sigma_{DD_{v,J}}(E)\cdot\bar{v}\left(\frac{1}{kT}\right)^2 e^{-E/kT}\cdot E\,dE \qquad (2.51)$$

Was ist für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der angeregten Molekülzustände (v,J) anzusetzen? Betrachten wir zunächst die Vibration [33]:

Es ist $$p_v = e^{-E_v/kT}\Big/\sum_v e^{-E_v/kT} \qquad (2.52)$$

Bei hinreichend kleiner Temperatur, wenn also praktisch nur der Grundzustand besetzt ist ($kT \ll E_1 - E_0$), ist

$$p_v = e^{-E_v/kT}$$

Das ist bei den Messungen am K_2 nicht der Fall.
($T \approx 400\,K \rightarrow kT \approx 34{,}5\,meV$; $\frac{1}{hc}(E_1 - E_0) \approx 92\,cm^{-1} \rightarrow E_1 - E_0 \approx 11{,}5\,meV$)
Das heißt, wir müssen die Summe ausrechnen. Dies soll näherungsweise geschehen unter der Annahme, daß die Vibrationsterme äquidistant liegen (entsprechend der Annahme eines Parabelpotentials) im Abstand $\omega = E_1 - E_0$. Für nicht allzu große Temperaturen ($kT \ll D_0$) ist der dabei gemachte Fehler sicher sehr klein. Die Summe stellt eine geometrische Reihe

$$\sum_{v=0}^{v_{max}} q^v \qquad \text{mit } q = e^{-\omega/kT}$$
$$\text{und } v_{max} = \left[\frac{D_0}{\omega}\right] \quad (\approx 45 \text{ beim } K_2)$$

dar. Ihr Wert ist

$$\frac{1 - q^{v_{max}+1}}{1-q} = \frac{1 - e^{-\frac{\omega}{kT}\left(\left[\frac{D_0}{\omega}\right]+1\right)}}{1 - e^{-\omega/kT}} \approx \frac{1 - e^{-\frac{D_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\omega}{kT}}} \qquad (2.53)$$

da v_{max} hinreichend groß ist. Für den genannten Temperaturbereich ist auch die Näherung zulässig, die Summe nicht nur bis zur Dissoziationsgrenze laufen zu lassen, sondern bis unendlich. Das ist gleichbedeutend mit der Vernachlässigung des Ausdrucks $e^{-D_0/kT}$ gegen 1.

Damit wird

$$p_v = e^{-E_v/kT}\left(1 - e^{-\frac{\omega}{kT}}\right) \quad \text{für } kT \ll D_0 \qquad (2.54)$$

Betrachten wir jetzt die Rotation [33]:

Es ist

$$p_J = (2J+1)\, e^{-E_J/kT} \Big/ \sum_J (2J+1)\, e^{-E_J/kT} \qquad (2.55)$$

Mit guter Genauigkeit können wir das Molekül als starren Rotor beschreiben mit

$$E_J = B_0\, J(J+1) \qquad (2.56)$$

Wenn $\frac{B_0}{kT} \ll 1$ ist, dann kann die Summe als Integral geschrieben werden:

$$\sum_J (2J+1)\, e^{-B_0 J(J+1)/kT} = \int_J (2J+1)\, e^{-\frac{B_0 J(J+1)}{kT}}\, dJ$$

$$= \frac{kT}{B_0} \int_0^{(D_0-E_v)/kT} e^{-x}\, dx$$

$$= \frac{kT}{B_0} \cdot \left(1 - e^{-\frac{D_0-E_v}{kT}}\right) \qquad (2.57)$$

Die Bedingung $\frac{B_0}{kT} \approx 2\cdot 10^{-4} \ll 1$ ist beim K_2 gut erfüllt ($T \approx 400\,K \rightarrow kT \approx 34{,}5$ meV; $B_0/hc = 0{,}056\,cm^{-1} \rightarrow B_0 = 6{,}96\,\mu eV$), praktisch für alle meßbaren Temperaturen ($B_0/k = 8{,}07\cdot 10^{-2}K$). Damit wird

$$P_J = \frac{B_0}{kT}\,(2J+1)\, e^{-E_J/kT} \Big/ \left(1 - e^{-\frac{D_0-E_v}{kT}}\right) \qquad (2.58)$$

Für die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines bestimmten Anregungszustands (v,J) ergibt sich daraus

$$P_{v,J} = \frac{B_0}{kT}\left(1-e^{-\frac{W}{kT}}\right) \frac{(2J+1)}{\left(1-e^{-\frac{(D_0-E_v)}{kT}}\right)}\, e^{-E_{v,J}/kT} \qquad (2.59)$$

Dann folgt für die Dissoziationsratenkonstante

$$\langle \sigma_{DD} v \rangle = \qquad (2.60)$$

$$\frac{\bar{v}}{(kT)^2}\,\frac{B_0}{kT}\left(1-e^{-\frac{W}{kT}}\right) \sum_{v,J} \frac{2J+1}{1-e^{-\frac{(D_0-E_v)}{kT}}}\, e^{-\frac{E_{v,J}}{kT}} \int_E \sigma_{DD_{v,J}}(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}\, E\, dE$$

Das Integral über die Relativenergie ist natürlich nur zu lösen, wenn wir irgendeine Annahme machen für die Energieabhängigkeit des elementaren Dissoziationsquerschnitts $\sigma_{DD_{v,J}}(E)$. Eine einfache, aber auch plausible Annahme ist, daß der Wirkungsquerschnitt gleich 0 ist, wenn die Energie nicht ausreicht für die Dissoziation, d.h. $E < D_0 - E_{v,J}$, und einen bestimmten Wert $\sigma_{v,J,0}$ hat, wenn $E \geq D_0 - E_{v,J}$ ist. Außerdem wollen wir annehmen, daß dieser Wert unabhängig vom Anregungszustand ist. Das ist sicher richtig für hohe Energien, für die σ_{DD} stets von der Größenordnung des gaskinetischen Wirkungsquerschnitts sein wird, da praktisch jeder Stoß das

Molekül zerstören wird. Diese Energieabhängigkeit ist in Abb.2.9 skizziert. Für das Integral können wir jetzt schreiben

$$\int_{D_0-E_{v,J}}^{\infty} e^{-E/kT} E\,dE \cdot \sigma_{DD_0} = \sigma_{DD_0} (kT)^2 e^{-\frac{D_0-E_{v,J}}{kT}} \left(1+\frac{D_0-E_{v,J}}{kT}\right) \tag{2.61}$$

Daraus folgt für die Stoßrate

$$\langle \sigma_{DD} v \rangle = \sigma_{DD_0} \bar{v} \frac{B_0}{kT} \left(1-e^{-\frac{W}{kT}}\right) \sum_{v,J} \left\{ \frac{2J+1}{1-e^{-(D_0-E_v)/kT}} \left(1+\frac{D_0-E_{v,J}}{kT}\right)\right\} e^{-D_0/kT} \tag{2.62}$$

und für den mittleren Dissoziationsquerschnitt

$$\sigma_{DD} = \langle \sigma_{DD} v \rangle / \bar{v} \tag{2.63}$$

$$= \sigma_{DD_0} \frac{B_0}{kT} \left(1-e^{-\frac{W}{kT}}\right) \left\{ \sum_J (2J+1) \sum_v \left(\frac{1+\frac{D_0-E_v-E_J}{kT}}{1+e^{-\frac{D_0-E_v}{kT}}} \right) \right\} e^{-D_0/kT}$$

Da die einzelnen Energieniveaus $E_{v,J}$ ungefähr bekannt sind bzw. näherungsweise durch Formeln ausdrückbar sind, läßt

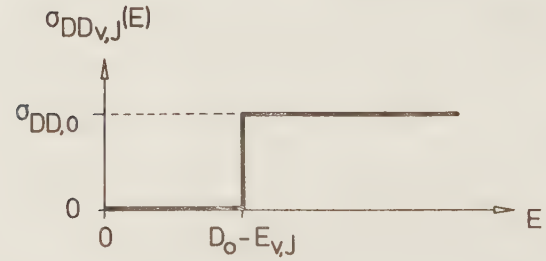

Abb.2.9:
Angenommene Energieabhängigkeit des Dissoziationswirkungsquerschnitts.

sich im Prinzip zumindest numerisch die Summation ausführen und damit die Temperaturabhängigkeit von σ_{DD} angeben. Für Grenzfälle (sehr hohe oder sehr niedrige Temperaturen) läßt sich auch eine geschlossene Lösung angeben, die aber im Zusammenhang mit den Messungen nicht von Interesse ist. Lediglich zur Kontrolle der bisherigen Rechnungen sei erwähnt, daß der Grenzwert der Summe über v,J für hohe Temperaturen gleich $\frac{kT}{W}\frac{D_0}{B_0}$ wird, der der Zustandssumme für die

Vibration gleich D_o/w, so daß für $T\to\infty$ wie zu erwarten $\sigma_{DD}\to\sigma_{DD,o}$ herauskommt.

Im Bereich mittlerer Temperaturen, in dem gemessen wurde, läßt sich eine sehr gute Näherung angeben. Aus den Daten für Kalium [33] und den experimentellen Bedingungen

$$\tfrac{1}{k}D_o \approx 6000\ K$$
$$\tfrac{1}{k}w \approx 130\ K$$
$$\text{und}\quad T \approx 400\ K$$

folgt, daß Ausdrücke der Form $e^{-D_o/kT} \approx e^{-15} \approx 3\cdot10^{-7}$ gegenüber 1 vernachlässigt werden können. Ist die Temperatur nicht zu hoch (die numerischen Rechnungen zeigen merkliche Abweichungen erst oberhalb etwa 1000 K), kann auch der Nenner in der Summe über v in Gl.(2.63) ≈ 1 gesetzt werden, da er nur bei einigen wenigen, sehr hohen v-Werten kurz unter der Dissoziationsgrenze wesentlich davon abweicht. Dann ist aber auch der Zähler relativ klein. Die Summe kann dann z.B. für äquidistant liegende Vibrationsniveaus explizit berechnet werden und ergibt bis auf Unsicherheiten der Größenordnung w/D_o ($\approx 1/45$ für K_2)

$$\sum_J \sum_v \cdots \approx \frac{1}{2}\frac{D_o}{w}\frac{D_o}{B_o}\left\{\left(1+\frac{w}{D_o}\right)+\frac{1}{3}\left(1+\frac{3}{2}\frac{w}{D_o}\right)\frac{D_o}{kT}\right\} \qquad (2.64)$$

Daraus folgt

$$\sigma_{DD} \approx \sigma_{DD_o}\frac{D_o}{w}\frac{D_o}{kT}\left(1-e^{-\frac{w}{kT}}\right)\frac{1}{2}\left\{\left(1+\frac{w}{D_o}\right)+\frac{1}{3}\left(1+\frac{3}{2}\frac{w}{D_o}\right)\frac{D_o}{kT}\right\}\cdot e^{-D_o/kT} \qquad (2.65)$$

Um sich ein Bild von den verschiedenen Formeln machen zu können, wurden mit einem Fortran-Programm an der Rechenanlage des Fachbereichs Physik die verschiedenen Kurvenverläufe mit den Daten des K_2-Moleküls berechnet. Einige interessante Kurven sind in Abb.2.10 wiedergegeben. Mehr entnehmen kann man jedoch aus der Darstellung in Abb.2.11, in der aus zwei Gründen nicht $\sigma_{DD}/\sigma_{DD,o}$ aufgetragen wurde, sondern der Faktor $e^{-D_o/kT}$ abgespalten wurde. Einerseits ist er allen Formeln gemeinsam und stellt daher kein Unterscheidungsmerkmal dar, sondern erschwert nur die Darstellung der wesentlichen Merkmale der Kurven durch seine extrem

starke Temperaturabhängigkeit. Andererseits wurde, wie eingangs erwähnt, die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts immer pauschal mit dem Ansatz

$$\sigma_{DD} = \sigma_{DD,o} \cdot e^{-D_o/kT}$$

abgetan, während in dieser Darstellung (Abb.2.11) deutlich wird, daß die Abweichung von diesem Verlauf bei normalen Temperaturen einige Zehnerpotenzen betragen kann und selbst temperaturabhängig ist. Das macht sich wesentlich bemerkbar,

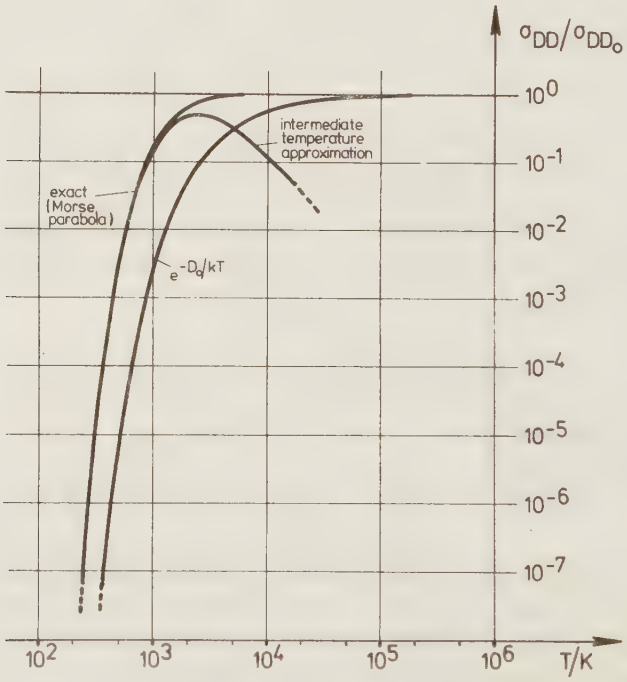

Abb.2.10: Berechneter Kurvenverlauf der Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsquerschnitts nach verschiedenen Formeln. Die "exakte" Berechnung erfolgte nach Gl.(2.63), wobei allerdings die Vibrationszustandssumme exakt berechnet wurde und nicht mit $1/(1-e^{-w/kT})$ angenähert wurde. Parabel- und Morsepotential führen zu in dieser Darstellung nicht unterscheidbaren Kurven. Die Näherung für mittlere Temperaturen wurde nach Gl.(2.65) berechnet.

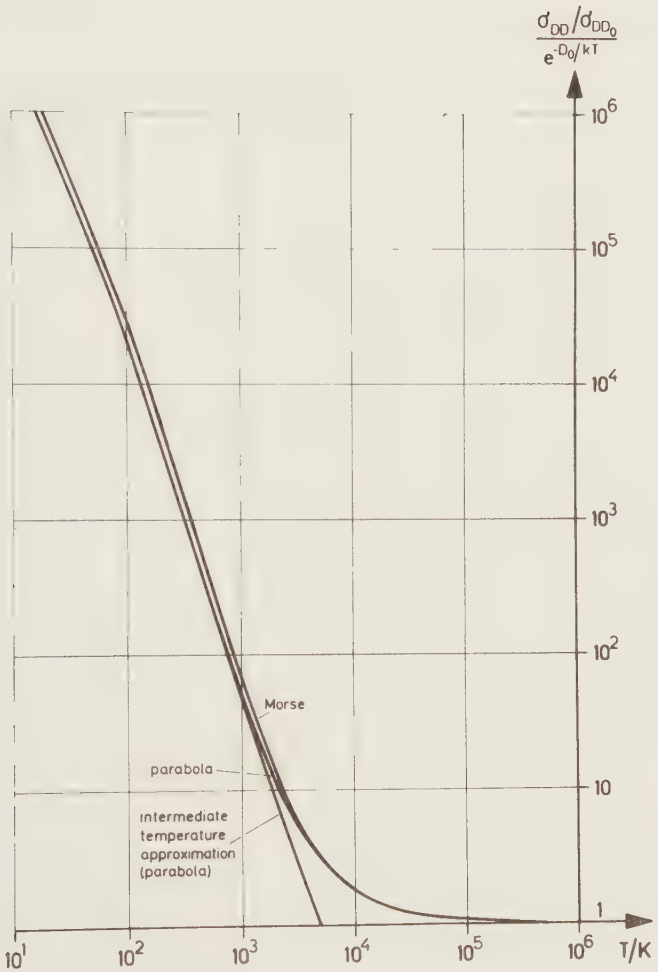

Abb.2.11: Die Abweichung des Dissoziationsquerschnitts von der Form $\sigma_{DD_0} e^{-D_0/kT}$ nach verschiedenen Formeln berechnet (s.Text und Bildunterschrift zu Abb.2.10)

wenn von gemessenen Wirkungsschnitten σ_{DD} für im Experiment realisierbare Temperaturen auf den Wert $\sigma_{DD,o}$ extrapoliert werden soll. Für den Kurvenverlauf innerhalb des im Experiment überstrichenen Bereichs ist diese Abweichung von geringer Bedeutung, weil dieser Bereich aus meßtechnischen Gründen so klein ist (hier etwa 50 K), daß nur der exponentielle Teil der Temperaturabhängigkeit deutlich größer ist als die Meßgenauigkeit.

In Abb.2.11 sind die Kurvenverläufe der "exakten" Formel eingetragen, die sich von Gl.(2.63)dadurch unterscheidet, daß die Vibrationszustandssumme exakt ausgerechnet und nicht mit $1/(1-e^{-w/kT})$ beschrieben wurde. Dabei wurde einmal ein Parabelpotential zugrundegelegt, das äquidistante Vibrationsniveaus liefert, zum anderen ein Morse-Potential, beide aus den empirischen K_2-Daten aus [33] berechnet. Offensichtlich hat die Lage der Vibrationsniveaus keinen signifikanten Einfluß auf den Kurvenverlauf. Qualitativ ist er völlig gleich, unterhalb etwa der Dissoziationsenergie ($T \lesssim D_o/k$) liefert das Morse-Potential um etwa 10% höhere Werte. Für das Parabelpotential ist außerdem die Näherung nach Gl.(2.65) eingetragen. Man sieht, daß sie bis ca. 1000 K sehr gut mit der exakten Formel übereinstimmt. Deshalb wird diese Form auch für die Auswertung der Messungen herangezogen werden.

3. Das Prinzip der Messung

3.1 Zusammenhang zwischen Linienbreite und Stoßquerschnitten

Die Resonanzkurven der magnetischen Kernresonanz haben die Form einer Lorentzkurve [35,32]

$$S(\nu) = S(\nu_0)\,\frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + \Delta\nu_{1/2}^2} \qquad (3.01)$$

wobei $\Delta\nu_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Kurve ist. Sie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, deren zweiter der Verbreiterung der Resonanzlinie durch das eingestrahlte Hochfrequenzfeld Rechnung trägt:

$$(\pi\Delta\nu_{1/2})^2 = \frac{1}{\tau_\perp^2} + \frac{\tau_\parallel}{\tau_\perp}\left(\frac{g_I\mu_N}{\hbar}\right)^2 B_1^2 \qquad (3.02)$$

B_1 bezeichnet die Amplitude der zirkularen Komponente des HF - Feldes (Das entspricht einem oszillierenden Wechselfeld der Amplitude $2\cdot B_1$.), $\tau_\parallel$ und $\tau_\perp$ sind jeweils die longitudinale und transversale Relaxationszeit, d.h. die Zeitkonstante, mit der $\langle T_z\rangle$ bzw. $\langle T_x\rangle$ und $\langle T_y\rangle$ relaxieren. Die z - Achse ist dabei durch die Richtung von Pumplichtstrahl und statischem Magnetfeld B_0 definiert, das magnetische Wechselfeld B_1 oszilliert senkrecht dazu. Der Anteil der Hochfrequenzverbreiterung muß bei allen Messungen berücksichtigt werden. Darauf wird im übernächsten Kapitel noch besonders eingegangen werden. Die verbleibende Linienbreite liefert direkt die Relaxationszeit für die molekulare Kernspinpolarisation. Wegen der Isotropie der Relaxationsprozesse muß nicht zwischen $\tau_\parallel$ und $\tau_\perp$ unterschieden werden. Das wird im Rahmen der Meßgenauigkeit der HF - Feldstärke durch Messungen der Hochfrequenzabhängigkeit der Linienbreite bestätigt.

Wie im 2. Kapitel beschrieben setzt sich die Relaxationszeit aus den einzelnen Zeitkonstanten der dort beschriebenen Stoßprozesse zusammen:

$$\pi \Delta\nu_{1/2}\Big|_{B_1=0} = \pi \Delta\nu_0 = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{DD}} + \frac{1}{\tau_{DE}} + \frac{1}{\tau_Q} \qquad (3.03)$$

$$= n_B v_B \sigma_{DD} + \frac{1}{2} n_A v_A \sigma_{DE} + \frac{C}{n_B v_B \sigma_{JD}}$$

$$\text{mit } C = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eqQ}{h}\right)^2$$

Wegen ihres unterschiedlichen Einflusses auf die Gesamtrelaxationszeit bei Änderung der Versuchsparameter lassen sich die verschiedenen Beiträge voneinander trennen und die darin enthaltenen Wirkungsquerschnitte bestimmen.

3.2 Das Meßverfahren

Zur Messung der magnetischen Kernresonanz an Kaliumdimeren wird Kaliumdampf in einer Resonanzzelle durch D_1 - σ^+ - Licht - Einstrahlung optisch gepumpt. Die Resonanzzelle befindet sich in einem homogenen Magnetfeld B_0. Senkrecht zur optischen Achse wird ein mit der Larmorfrequenz oszillierendes Magnetfeld B_1 angelegt. Dann wird das statische Magnetfeld langsam über den zu dieser Frequenz passenden Wert gefahren und gleichzeitig die Resonanzkurve als Transparenzänderung des

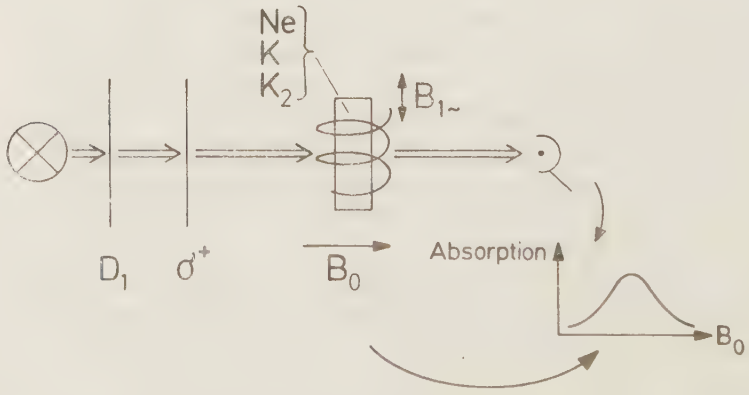

Abb.3.1: Prinzip des Versuchsaufbaus.

Kaliumdampfes gemessen. Das ist schematisch in Abb.3.1 dargestellt.

Zur Kontrolle des optischen Pumpens, zur Kalibrierung des Magnetfeldes und bei den Kernresonanzmessungen auch zur Stabilisierung der Aufzeichnung aufeinanderfolgender Magnetfelddurchläufe wird zunächst die atomare Resonanz beobachtet. Sie tritt auf, wenn Übergänge zwischen den Hfs-Zeemanniveaus des Kaliumatoms induziert werden. Die Lage der Niveaus in Abhängigkeit vom Magnetfeld und die zugehörigen Übergangsfrequenzen werden nach der Breit-Rabi-Formal [34,35] berechnet. Die Lage der Niveaus ist in Abb.3.2 qualitativ dargestellt. Die Frequenzen liegen bei den üblicherweise verwendeten Magnetfeldern mit Kraftflußdichten um 10 mT in der Größenordnung 100 MHz. (Eine Tabelle mit den Übergangsfrequenzen von Kalium und Natrium für verschiedene Magnetfelder befindet sich in [9].) Für unsere Zwecke wird der

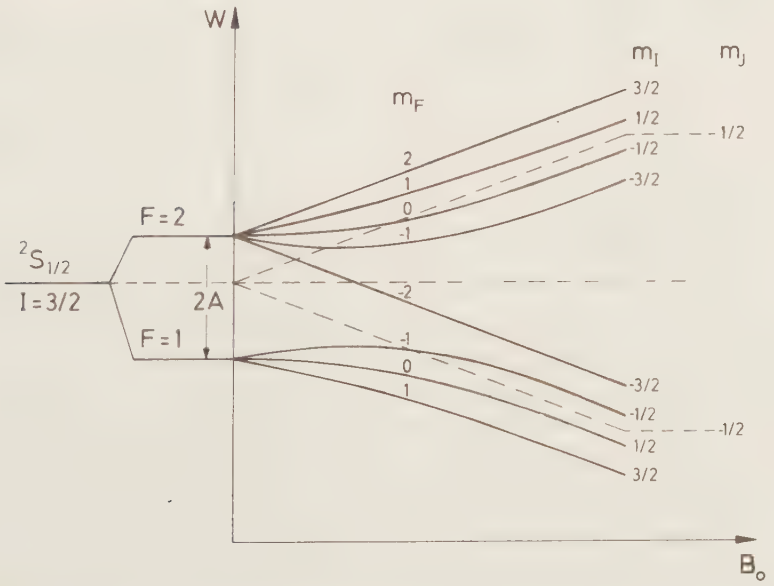

Abb.3.2: Grundzustandstermschema für Alkaliatome mit I = 3/2 im Magnetfeld.

Übergang $F=2, m_F=2 \longrightarrow F=2, m_F=1$ benutzt, der bei 10 mT bei etwa 46 MHz liegt, einmal weil er bei D_1-σ^+-Pumpen der stärkste ist, zum anderen, weil er die niedrigste der vier auflösbaren Übergangsfrequenzen besitzt und damit die geringsten technischen Schwierigkeiten bereitet.

Die magnetische Kernresonanz wird durch Übergänge zwischen den Zeemanniveaus des Kernspinsystems im molekularen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ erzeugt. Die Termlage wird mangels Hyperfeinstruktur (vgl. Diskussion in Kapitel 2.3.1) nur durch den ersten Term in Gl.(2.40) bestimmt, der die Abhängigkeit vom Magnetfeld B_o beschreibt. Das ist in Abb.3.3 dargestellt. Wegen der nicht mehr definierten Rotations-

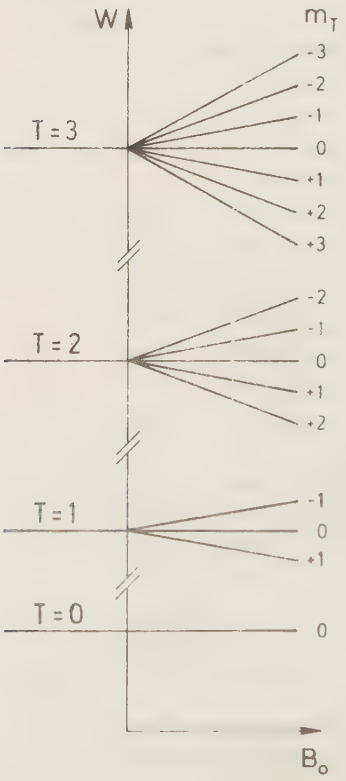

Abb.3.3:
Grundzustandsaufspaltung (ohne Hfs) für Alkalidimere mit I = 3/2 im Magnetfeld. Die vier Terme T = 0, 1, 2, 3 sind in ihrer Lage wegen der häufigen J-umorientierenden Stöße nicht definiert, sie liegen im Mittel entartet. Sie sind hier nur zur besseren Unterscheidung untereinander gezeichnet.

quantenzahl J liegen die Terme mit T = 0, 1, 2, 3 praktisch entartet, zur besseren Unterscheidung sind sie aber untereinander gezeichnet. Die Übergangsfrequenzen lassen sich sehr leicht berechnen:

Die Energie im Magnetfeld ist gegeben durch

$$W_{B_0} = -g_I \mu_N \langle (\vec{I}_1 + \vec{I}_2) \cdot \vec{B}_0 \rangle$$

$$= -g_T \mu_N \langle \vec{T} \cdot \vec{B}_0 \rangle \qquad \text{mit } \vec{T} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$$

und $g_T \approx g_I$ bis auf Abschirmungseffekte (3.04)

$$= -m_T g_I \mu_N B_0 \qquad \text{für } m_T = -T \ldots +T \quad (3.05)$$

Die Resonanzbedingung

$$h\nu = \Delta W_{B_0} = |g_I| \mu_N B_0 \quad (3.06)$$

liefert

$$\nu = \frac{|g_I| \mu_N}{h} B_0 \quad . \quad (3.07)$$

Mit dem g_I-Faktor für das Kaliumatom [36]

$$g_I(K) = 0{,}260\,609$$

folgt daraus

$$\nu / B_0 = 1{,}98654 \text{ kHz/mT} \quad . \quad (3.08)$$

Für B_0 = 10 mT wird ν = 19,87 kHz. Aus technischen Gründen wird mit ν = 20,00 kHz gemessen.
(Für alle Frequenzberechnungen wurden die Zahlenwerte der Naturkonstanten aus [37] benutzt. Diese liegen auch dem Verzeichnis der Kernmomente von Shirley [38] zugrunde, aus dem zunächst die magnetischen Momente entnommen wurden. Neueste Messungen von Kernmomenten, die in Kapitel 7 zum Vergleich mit den Messungen dieser Arbeit herangezogen wurden, beziehen sich auf die jüngste Anpassung der Naturkonstanten in [39]. Eine neue Berechnung der Resonanzfrequenzen mit den neueren Naturkonstanten ergab allerdings keine im Rahmen unserer Meßgenauigkeit signifikanten Abweichungen.)

3.3 Festlegung der Versuchsparameter

3.3.1 Die Fremdgasdichte

Das optische Pumpen schon erfordert die Anwesenheit eines "Puffergases", das die Relaxation der atomaren Drehimpulse bei Stößen mit der Gefäßwand stark reduziert und dabei selbst bei Stößen mit Alkaliatomen im Grundzustand möglichst wenig depolarisierend wirkt. Dazu eignen sich wegen ihrer kugelsymmetrischen und abgeschlossenen Elektronenschale besonders die Edelgase. Der jeweils günstigste Druck hängt von der Masse des Edelgases ab und liegt etwa zwischen 10 und einigen 100 mb [24,26]. Für Neon, das in unserem Experiment verwendet werden soll, beträgt der optimale Druck etwa 80 mb bei Zimmertemperatur.

Wie zu Beginn der Arbeit diskutiert macht auch die Forderung nach möglichst hoher Molekülzahldichte die Anwesenheit eines Fremdgases hinreichender Dichte notwendig, weil dann die Zahl der Moleküle praktisch nur durch Rekombination und Dissoziation bestimmt wird. Vorversuche haben gezeigt, daß mit der vorliegenden Apparatur unterhalb von etwa 100 mb Neon kein Molekülresonanzsignal mehr nachweisbar ist. Dafür ist neben der geringeren Molekülzahldichte sicher auch die erhöhte Quadrupolrelaxation der molekularen Kernspinpolarisation verantwortlich. Denn mit wachsender Relaxation werden die Resonanzsignale schnell schwächer. (Das zeigt sich deutlich bei Variation der Zellentemperatur, die ja sehr stark in die Dissoziationsrate und damit in die damit verknüpfte Relaxationsrate eingeht.) Was die Fremdgasdichte betrifft (vgl. Gl.(3.03) in Abschnitt 3.1), bedeutet das eine Einschränkung nach unten durch die Quadrupolrelaxation und nach oben durch die Relaxation aufgrund von Dissoziation und Rekombination. Nicht zuletzt verlangt natürlich die Bestimmung des Dissoziationsquerschnitts eine endliche Fremdgasdichte.

Gemessen wurde mit Neon als Fremdgas, und zwar aufgrund der vorangegangenen Überlegungen zunächst bei einem Druck von 341 mb (bei Zimmertemperatur, $\hat{=} n_B = 8{,}38 \cdot 10^{18} cm^{-3}$), weitere Messungen folgten bei 203 mb ($\hat{=} n_B = 4{,}91 \cdot 10^{18} cm^{-3}$), um

den Einfluß der Fremdgasdichte auf die Relaxation zu untersuchen.

3.3.2 Temperatur und Kaliumdampfdruck

Die Dichte der Kaliumatome im Resonanzgefäß wird bestimmt durch die Temperatur T_A des Kaliummetallspiegels, der sich an der kältesten Stelle der Zelle in einem kurzen Seitenarm befindet. Der Dampfdruck wird aus dieser Temperatur nach Nesmeyanov [17] berechnet (s. Kurven in Abb.2.1). Die Dichte ergibt sich dann aus

$$n_A = p/kT \qquad \begin{matrix}(3.09)\\ =(2.06)\end{matrix}$$

wobei T hier die Temperatur des Dampfes, also die Temperatur, auf der sich die Resonanzzelle befindet, bezeichnet. Atomare Resonanzsignale sind bei Atomzahldichten n_A ab etwa $10^{10}cm^{-3}$ ($\hat{=}$ $T_A \approx 65^oC$ bei Kalium) nachweisbar, gute Signale bekommt man bei etwa $10^{11}cm^{-3}$ ($\hat{=}$ $T_A \approx 90^oC$). Da bei hinreichend hoher Fremdgasdichte die Zahl der Dimere quadratisch mit n_A wächst, wird man diese relativ hoch wählen müssen, um gute Molekülresonanzsignale zu erhalten. Bei höheren Dichten wird allerdings der durch optisches Pumpen erreichbare Polarisationsgrad und damit die Empfindlichkeit der Meßanordnung deutlich schlechter. Die Messungen dieser Arbeit umfassen etwa den Bereich $n_A \approx 1 \ldots 10 \cdot 10^{11}cm^{-3}$. (Vgl. dazu auch die Messungen der Signalamplitude für Natrium in [9].)

Wesentlichster Parameter bei den Untersuchungen sollte die Temperatur der Resonanzzelle sein. Außer in die Relativgeschwindigkeiten zweier Stoßpartner gemäß

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol_{red.}}}} \qquad (3.10)$$

geht sie sehr stark in die Größe des Dissoziationsquerschnitts ein (vgl. Kapitel 2.3.2) und hat damit immensen Einfluß auf die Relaxationsrate. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wird daher durch einen starken, im wesentlichen

exponentiellen Anstieg gekennzeichnet sein. Der im Experiment überstrichene Bereich der Zellentemperatur umfaßt die Temperaturen zwischen T_A und etwa 140°C. Die untere Grenze ist durch die Bedingung gegeben, daß die Seitenarmtemperatur stets kleiner sein muß als die Zellentemperatur. Die obere Grenze ist durch das Schwächerwerden der Resonanzsignale aufgrund der mit der Temperatur steigenden Relaxation gegeben.

4. Beschreibung des Versuchsaufbaus und seiner Funktion

Wesentlicher Bestandteil der Apparatur ist eine Anordnung zum optischen Pumpen von Alkaliatomen, wie sie vielerorts benutzt wird. Dazu gehören ein Resonanzgefäß, das sich in einem Ofen im Zentrum einer Helmholtzspulenanordnung befindet, eine Kaliumspektrallampe, Filter und Zirkularpolarisator zur Erzeugung von Kalium - D_1 - σ^+ - Licht und eine Fotozelle zur Messung der Transparenz der Resonanzzelle. Das Hochfrequenzfeld für die magnetische Resonanz wird durch verschiedene Spulen und einen Meßsender sowie einige Zusatzgeräte erzeugt. Die Signalregistrierung erfolgt über einen Lock-in-Verstärker auf einem Schreiber bzw. mit einem Signal-Averager. Weitere Geräte sind notwendig für die Steuerung des Versuchsablaufs während der Kernresonanzmessungen. Einen schematischen Überblick über den Versuchsaufbau gibt Abb.4.1.

4.1 Das Resonanzgefäß

Als Resonanzgefäß, das mit dem es umgebenden Ofen in Abb.4.2 dargestellt ist, wird eine zylindrische Duranglaszelle (Ø 5 cm, Dicke 2 cm) verwendet, deren Achse mit der optischen Achse des Versuchsaufbaus zusammenfällt. In einem Seitenarm oberhalb der Zelle befindet sich ein Kaliumspiegel. Das Kalium wurde vor Einbau der Zelle in den Seitenarm eindestilliert. Der Seitenarm ist von einem Kühlmantel umgeben, der von einer thermostatisierten Flüssigkeit (Glyzerin) durchflossen wird. Dadurch wird die Temperatur des Kaliumspiegels eingestellt. Sie wird mit einem Thermoelement gemessen und von einem Mehrkanal - Punktdrucker aufgezeichnet.

Die Verlängerung des Seitenarms führt über ein Ventil zu einer Vakuumapparatur, mit der das Fremdgas eingefüllt werden kann. Die Zelle ist in einen Ofen eingebaut, der elektrisch beheizt wird. Die Ofentemperatur wird mit einem Kontaktthermometer und einer angeschlossenen Heizstromregelung

elektronisch auf $\pm 0{,}5\ ^{\circ}C$ konstant gehalten. Zur Vermeidung magnetischer Streufelder durch den Heizstrom wurde ein Koaxial - Mantelheizleiter (Fa. Philips) verwendet. Zwei Thermoelemente messen die Temperatur der Resonanzzelle, der o.g. Punktdrucker übernimmt wieder die Aufzeichnung. Da die Temperaturen am oberen und unteren Ende der Zelle um einige $^{\circ}C$ voneinander abweichen, wird der Mittelwert der beiden Werte als Zellentemperatur benutzt.

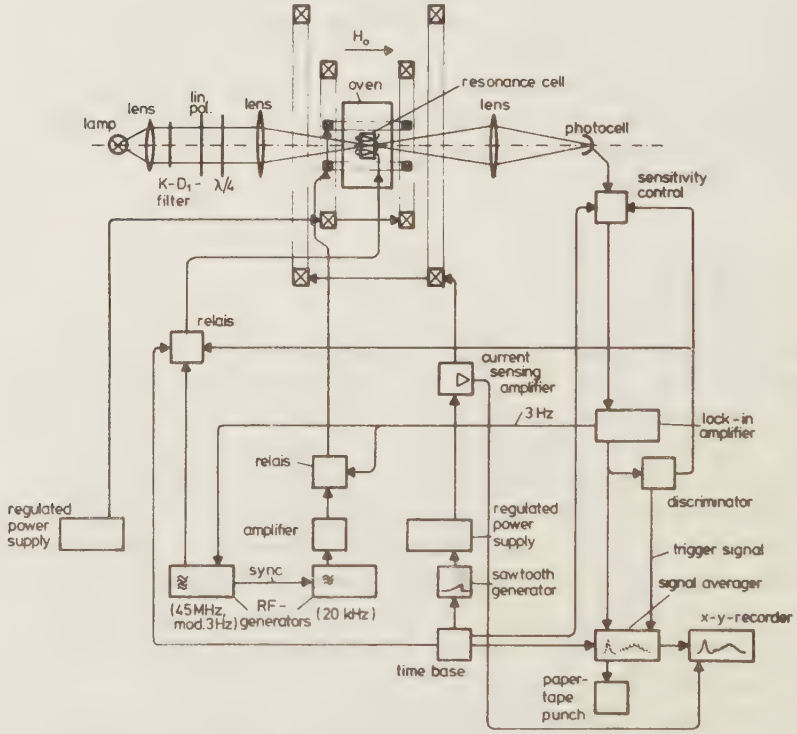

Abb.4.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

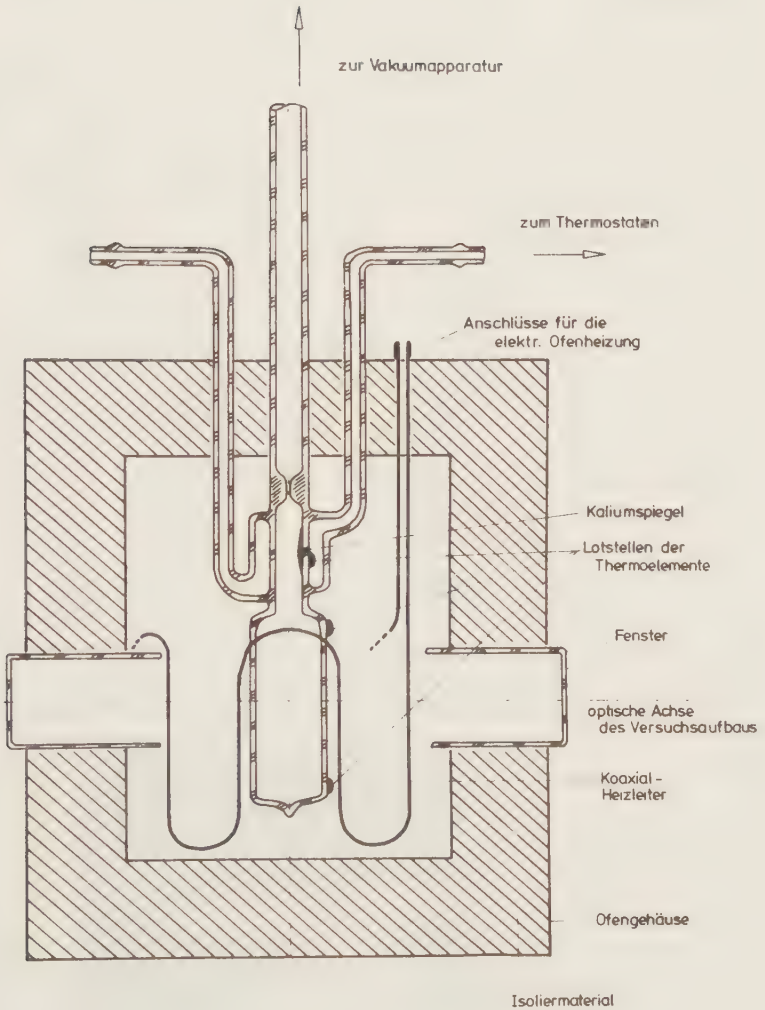

Abb.4.2: Seitenansicht der Resonanzzelle mit Ofen.

4.2 Die Lampe

Ein besonderes Problem bedeutete die Herstellung einer geeigneten Lampe. Sie mußte einmal sehr intensiv Kalium-Resonanzlicht abstrahlen, um einen möglichst hohen Polarisationsgrad des Dampfes zu erreichen, zum anderen aber sehr rauscharm sein. Praktisch das gesamte im Signal beobachtete Rauschen ist nämlich auf die Brenneigenschaften der Lampe zurückzuführen. Die in anderen Experimenten unserer Arbeitsgruppe verwendeten Hochfrequenzlampen nach einem Vorschlag von Brewer [40] brannten zwar hinreichend rauscharm, gaben aber nicht genügend Intensität her, um ein gutes atomares Resonanzsignal zu erhalten. Kommerzielle Spektrallampen brachten etwas mehr Intensität, waren aber wegen ihres starken Rauschens für die Messung völlig ungeeignet. Es wurde daher auf die am Quecksilber erfolgreich benutzte Anregung in einem $\lambda/4$-Hohlraumresonator [41,42] zurückgegriffen. Der Hohlraumresonator wird von einem Magnetron (Telefunken MG 8) auf der Frequenz 2,4 GHz versorgt. Im vorderen Teil des Hohlraums befindet sich ein kleiner mit etwas Kalium und einigen mb Argon gefüllter Kolben als Lampe. Diese Anordnung erwies sich aber als unbrauchbar, weil bei optimaler Anpassung des Resonators der Glaskolben sich innerhalb weniger Sekunden so stark aufheizte, daß das Glas schmolz. Eine Kühlung mit Preßluft sorgte zunächst für Abhilfe. Langsame Temperaturschwankungen konnten dabei allerdings nicht vermieden werden, eine reproduzierbare Einstellung der Lampentemperatur war ohnehin nicht möglich. Damit war die Aufrechterhaltung eines rauscharmen Brennzustands der Lampe über längere Zeit ausgeschlossen.

Wir konstruierten daher einen Lampenbrenner mit Kühlmantel, durch den thermostatisiertes Öl gepumpt wurde (s.Abb.4.3 und 4.4). Dazu mußte der ganze Brenner so klein sein, daß er in den Resonator, dessen Abmessungen durch die Wellenlänge des Magnetrons vorgegeben waren, hineinpaßte. Mit dem Ölthermostaten war dann die Temperatur sehr gut einstellbar, und es konnte über viele Monate hinweg ein stabiler, rauscharmer Brennzustand gewährleistet werden. Beste Ergebnisse wurden

bei einer Temperatur von 130 bis 145 °C und einer Leistung des Magnetrons von 70 bis 80 W erzielt.

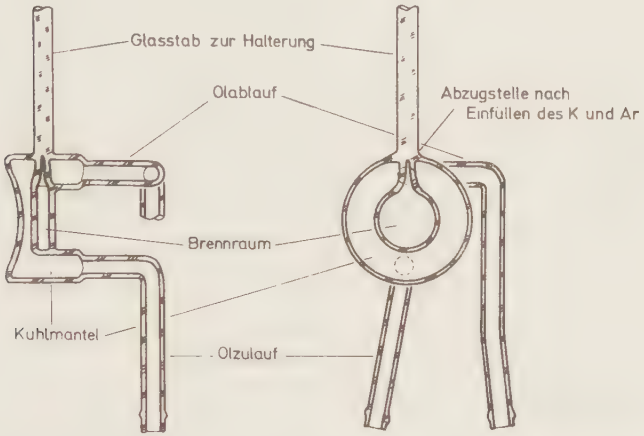

Abb.4.3: Lampenbrenner für die Hohlraumresonatorlampe. (etwa M 1 : 1,6)

Abb.4.4: Foto der Lampenanordnung.

4.3 Der Strahlengang

Das Licht der Lampe passiert zunächst ein K-D_1-Interferenzfilter ($\lambda_{D_1} = 769{,}90$ nm) mit einer Halbwertsbreite der Durchlaßkurve von $\Delta\lambda = 0{,}2$ nm (Fa.Oriel). Dadurch wird die D_2-Linie ($\lambda_{D_2} = 766{,}49$ nm) hinreichend stark unterdrückt. Ein sich anschließender Linearpolarisator und ein $\lambda/4$-Plättchen erzeugen das zirkularpolarisierte Licht. Zwei Linsen sind erforderlich, um möglichst viel des von der Lampe emittierten Lichts annähernd parallel durch das Interferenzfilter fallen zu lassen, und um die Resonanzzelle mit diesem Lichtbündel möglichst gleichmäßig auszuleuchten. Eine weitere Linse fokussiert das von der Zelle durchgelassene Licht auf eine rotempfindliche Fotozelle (Valvo 90 CG).

4.4 Das Magnetfeld

Zur Erzeugung des statischen Magnetfeldes B_o dient ein Helmholtzspulenpaar (Ø 45 cm, n = 250), das von einem stromstabilisierten Netzgerät gespeist wird. Da Stromschwankungen dieses Geräts den stärksten Einfluß auf die Lage der Resonanzstelle haben, wurde hier ein besonders stabiles Netzgerät eingesetzt, das eine Magnetfeldstabilität von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ (von äußeren magnetischen Störungen abgesehen) über mehrere Stunden gewährleistet (Fa.Heinzinger, Spezialanfertigung). Die Inhomogenität des Feldes beträgt innerhalb des Resonanzvolumens etwa $5 \cdot 10^{-4}$. Ein zusätzliches Magnetfeld, von einem zweiten Helmholtzspulenpaar erzeugt (Ø 99 cm, n = 225), wird sägezahnförmig durchgefahren, so daß sich die Gesamtfeldstärke ebenso sägezahnförmig über die Resonanzfeldstärke ($\approx B_o$) bewegt. Die den dafür notwendigen Strom liefernden Netzgeräte werden von einem Sägezahngenerator angesteuert, dieser wird von einer Zeitgeber-Elektronik kontrolliert und getriggert. Der genaue Zeitablauf wird in Kapitel 4.7 diskutiert.

4.5 Die HF-Felder

Das hochfrequente Wechselfeld, das die Übergänge zwischen den Hfs-Zeemanniveaus der Atome induziert, wird von einer Spule aus zwei Windungen erzeugt, die sich innerhalb der Ofenaußenwand befindet. Die Spule wird von einem quarzgenauen Meßsender (Schlumberger FSM 530) versorgt, der zur Anwendung des Lock-in-Verfahrens mit einer 3 Hz -Rechteckspannung amplitudenmoduliert ist. Da eine Umschaltung des Senders auf andere Frequenzen, insbesondere von denen der atomaren Resonanz ($\sim$45 MHz) auf die für die Kernresonanz erforderlichen ($\sim$20 kHz) nur umständlich von Hand zu bewerkstelligen ist, und andererseits bei jedem Durchlauf durch die Kernresonanz auch eine Messung der atomaren Resonanz notwendig war (s. Abschnitt 4.7), wurde ein zweiter gleichstabiler Sender notwendig. In Ermangelung eines solchen wurde folgender Trick angewandt: Die 1 MHz - Quarzfrequenz des Meßsenders wird angezapft, und aus diesem Signal werden mit einem Vorwahluntersetzer 20 kHz erzeugt, die dann einen Funktionsgenerator (Wavetek 115) im "phase lock"-Betrieb synchronisieren. Damit ist die Kernresonanzfrequenz starr an die Atomresonanzfrequenz gekoppelt. Eine genügend hohe HF-Feldstärke konnte durch die Verwendung eines Schwingkreises erreicht werden. Die Schwingkreisspule wird von einem kleinen Helmholtzspulenpaar (Ø 20 cm, n = 20) gebildet, das den Ofen und die Resonanzzelle umgibt. Eine Zusatzwicklung dient der induktiven Anregung des Kreises, sie wird von einem dem Funktionsgenerator nachgeschalteten Verstärker versorgt. Für die Lock-in-Technik wird auch diese Spannung im 3 Hz -Rythmus an- und abgeschaltet. Maximal konnten etwa 1 mT_{ss} (entsprechend einer zirkularen B_1-Komponente von 0,25 mT) erreicht werden. Gemessen wurde im wesentlichen bei etwa 0,36 mT_{ss} ($\hat{=}$ $B_{1,zirk.}$ = 0,09 mT), um die Resonanzlinie nicht unnötig zu verbreitern (vgl. Gl.(3.02)).

4.6 Die Signalverarbeitung

Die Registrierung des Resonanzsignals geschieht mit der üblichen Lock-in-Technik. Die 3 Hz -Modulation der HF-Spannungen sorgt dafür, daß auch das von der Fotozelle aufgenommene Licht im Resonanzfall mit dieser Frequenz moduliert ist, und zwar genau der Anteil, der der Transparenzänderung der Resonanzzelle durch die magnetische Resonanz zuzuschreiben ist. Die von der Fotozelle gelieferte Spannung wird an einen Lock-in-Verstärker (PAR HR-8) weitergegeben. Seine Ausgangsspannung wird einem Signal Averager (Tracor NS-560) zugeführt, der die Signale aufeinanderfolgender Magnetfelddurchläufe speichert und sukzessive aufaddiert. Diese Technik ist notwendig, weil das Signal-Rausch-Verhältnis für die Kernresonanz bei einem Durchlauf zu schlecht ist, um eine Auswertung der Signalform zu ermöglichen. Eine direkte Aufzeichnung der Signale mit einem x-y-Schreiber ist ebenfalls möglich. Dabei wird eine dem das sägezahnförmige Zusatzfeld erzeugenden Strom proportionale Spannung für die x-Ablenkung benutzt. Dazu dient der in Abb.4.1 eingezeichnete Strommeßverstärker. Zur rechnerischen Auswertung der Resonanzkurven wird der Speicherinhalt des Signal Averagers auf Lochstreifen oder Magnetbandkassette ausgegeben.

4.7 Die Meßtechnik

Die direkte Methode der Aufzeichnung der Signalspannung über dem Magnetfeld mit einem Schreiber liefert wegen des hohen Rauschanteils noch kein brauchbares Kernresonanzsignal. In Abb.4.5 ist ein noch recht gutes Signal, das in dieser Weise aufgenommen wurde, dargestellt. Daher werden die Signale mehrer Durchläufe in einem Signal Averager aufaddiert, wobei sich das Rauschen mit wachsender Zahl von Durchläufen immer besser zu Null mittelt. Je nach

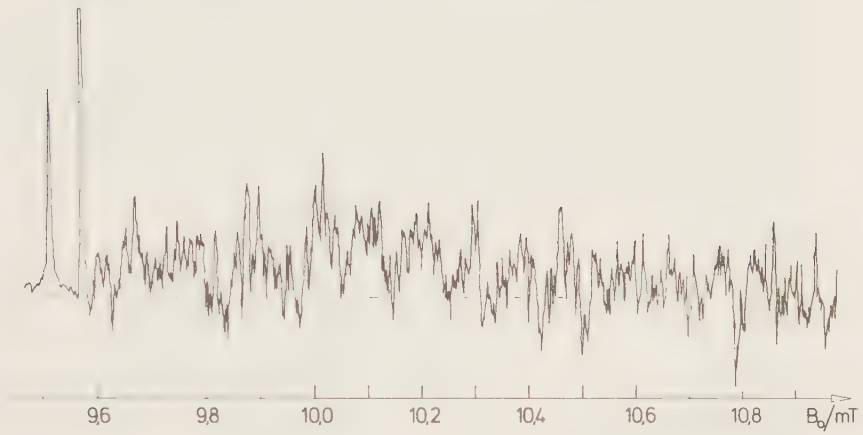

Abb.4.5: Kernresonanzsignal (20 kHz) bei einem Magnetfelddurchlauf. Am Anfang ist die zum Triggern benutzte atomare Resonanz (45 MHz) zu sehen, kurz danach ein Störsignal, das beim Umschalten der Fotozellenempfindlichkeit (s.später in diesem Abschnitt) entstehen kann. Die gestrichelt eingezeichnete Linie ist die Nullinie der Lock-in-Ausgangsspannung.

Wahl der Versuchsparameter waren zwischen 20 und 200 Durchläufe erforderlich, oft auch noch mehr, jedoch wurde dann lieber ein schlechteres Signal in Kauf genommen, um sich langfristig auswirkende Fehler nicht zu groß werden zu lassen.

Dazu wurde zunächst eine automatische Steuerung des Magnetfeldes entwickelt. Der Zeitablauf ist in Abb.4.6 dargestellt, ein Blockschaltbild der Elektronik in Abb.4.7. Ein Zeitgeber mit einer Pulsfolgezeit von $T_o = 10\,ms$ bildet die Uhr, die den Versuchsablauf steuert. Daraus wird zunächst

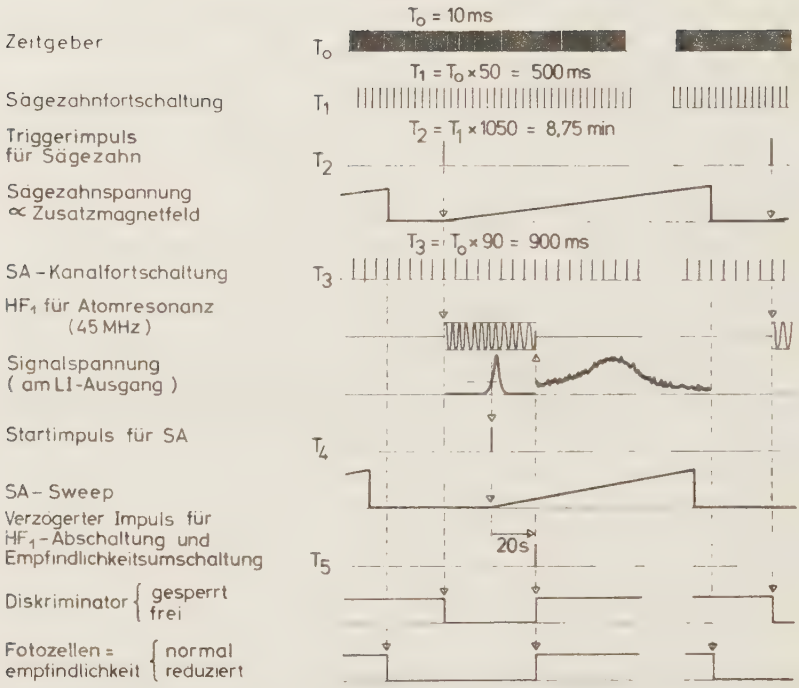

Abb.4.6: Zeitablauf der elektronischen Steuerung für die Kernresonanzmessungen. (Zeitachse bei den angegebenen Pulsfogen nicht maßstabstreu.)

eine Pulsfolge mit $T_1 = 500$ ms durch eine 50-fache Untersetzung erzeugt, die einen Sägezahngenerator in 1024 Schritten (d.h. in 8,5 min.) von 0 auf 10 V schaltet. Diese Spannung steuert die Netzgeräte, die das Zusatzmagnetfeld erzeugen. Um nun den Magnetfelddurchlauf beliebig oft automatisch zu wiederholen, wird nach jeweils 1050 Fortschaltimpulsen ein Triggerimpuls abgeleitet (T_2), der den Sägezahngenerator neu startet.

Die Kanalfortschaltung des Signal Averagers wird ebenso aus der 10 ms-Uhr abgeleitet, und zwar entsteht durch 90-fache Untersetzung eine Pulsfolgezeit von $T_3 = 900$ ms.

Der Signal Averager speichert das Signal in 512 Kanälen, es ergibt sich damit eine Aufzeichnungsdauer von etwa 7,7 Minuten.

Die Aufzeichnung könnte nun mit dem gleichen Triggersignal gestartet werden wie die Sägezahnspannung. Die Erfahrung zeigte jedoch, daß das Magnetfeld, insbesondere das sägezahnförmige Zusatzfeld über mehrere Stunden hinweg nicht hinreichend stabil war, so daß zeitlich aufeinanderfolgende Resonanzsignale nicht genau aufeinanderfielen.

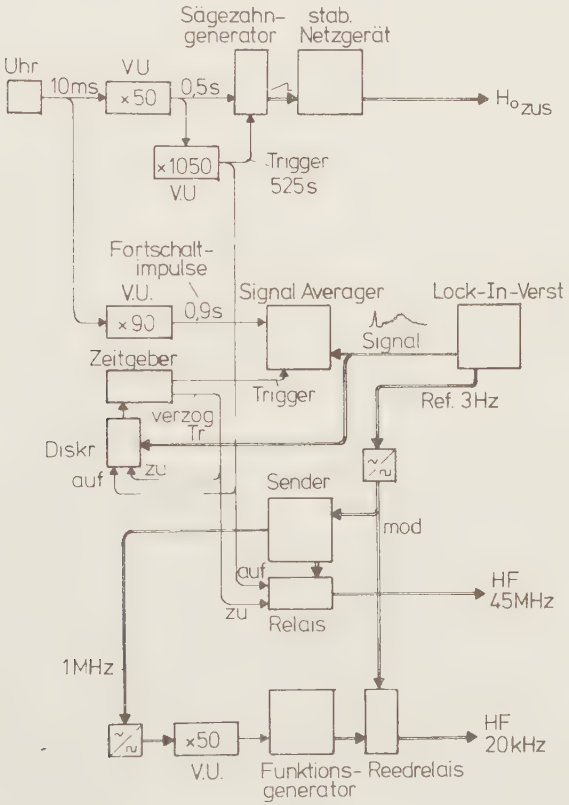

Abb.4.7: Blockschaltbild der Steuerelektronik für den automatischen Versuchsablauf. (V.U. = Vorwahluntersetzer, untersetzt Eingangspulsfrequenz um einen vorwählbaren Faktor.)

Das konnte sehr gut mit dem Atomresonanzsignal überprüft werden, das zu Beginn und am Ende einer Messung (z.B. 100 Durchläufe, Dauer etwa 15 Stunden) um z.T. mehrere Kanäle verschoben lag.

Es galt also, die Aufzeichnung der Kernresonanz mit dem Magnetfeld zu synchronisieren. Da eine permanente Kontrolle der Lage der Atomresonanz und evtl. sogar eine Stabilisierung des Magnetfeldes durch dieses Signal mangels eines extern ansteuerbaren Senders nicht in Frage kam, wurde das Problem auf folgende Weise gelöst: Die Amplitude der Magnetfeldänderung eines Durchlaufs ist hinreichend stabil, lediglich der Anfangspunkt ist langsamen Schwankungen unterworfen, z.T. durch andere im Hause produzierte Magnetfelder. Der Anfangspunkt der Signalaufzeichnung wird nun durch ein Atomresonanzsignal festgelegt (s. Abb.4.6). Mit dem Beginn des Magnetfeldsweeps (Triggersignal T_2) wird über ein Relais die vom Meßsender kommende HF-Spannung für die Atomresonanz freigegeben. Die Frequenz ist mit 45 MHz so gewählt, daß innerhalb von etwa 5 - 10 s ein scharfes atomares Resonanzsignal (Übergang $F=2, m_F=2 \rightarrow F=2, m_F=1$) auftritt, dessen Anstiegsflanke mit Hilfe eines Schwellendiskriminators das Startsignal (T_4) für die Aufzeichnung im Signal Averager liefert. Ein um 20 s verzögerter Impuls (T_5) schaltet die 45 MHz -Spannung wieder ab. Um ein ungewolltes Triggern zwischen dem Ende einer Aufzeichnung und dem Beginn des nächsten Felddurchlaufs durch Rauschspannungsspitzen auf dem Lock-in-Ausgangssignal zu verhindern, ist der den Startimpuls erzeugende Diskriminator nur zwischen T_2 und T_5 freigegeben.

Nun ist das Atomresonanzsignal um etwa den Faktor 10...30 größer als das Kernresonanzsignal. Das erfordert während eines jeden Durchlaufs eine zweimalige Umschaltung der Nachweisempfindlichkeit. Dies geschieht durch eine Umschaltung des Arbeitswiderstands der Fotozelle. Die entsprechende Schaltung ist in Abb.4.8 dargestellt. Am Ende eines Magnetfelddurchlaufs wird die Empfindlichkeit reduziert; bewußt vor der Freigabe des Startsignal-Diskriminators, um ein Auslösen durch beim Umschalten am Lock-in-

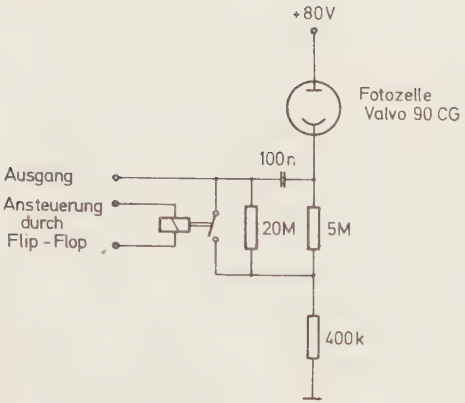

Abb.4.8:
Schaltung der Fotozelle mit umschaltbarem Arbeitswiderstand.

Ausgang auftretende Störspannungen zu vermeiden. Der 20 s auf das Startsignal folgende Impuls (T_5) setzt die Empfindlichkeit wieder auf normal zurück. Durch die bei normaler Empfindlichkeit nur kapazitive Herausführung der Signalspannung wird erreicht, daß sich beim Umschalten der Gleichspannungspegel am Lock-in-Eingang nicht ändert, und damit auch keine allzu hohen Spannungsspitzen am Ausgang auftreten.

Der soweit beschriebene Durchlaufszyklus wird automatisch solange wiederholt, bis nach einer hinreichenden Zahl von Durchläufen die Messung von Hand angehalten wird. Die im Signal Averager gespeicherte Information wird dann auf Lochstreifen oder Magnetbandkassette ausgegeben. Dieser Versuchsablauf garantiert eine einigermaßen stabile Registrierung der Kernresonanz. Schnelle Magnetfeldänderungen, die während eines Durchlaufs auftreten, können immer noch zu Fehlern führen. Wenn sie aber nicht bei mehreren Sweeps einer Messung auftreten, dann ist ihr Einfluß bei durchschnittlich 100 Durchläufen je Messung doch relativ gering. Eine Verbesserung in dieser Hinsicht kann nur durch eine Magnetfeldstabilisierung etwa mit einem Rubidium-Magnetometer [43] erreicht werden.

5. Die Messungen

5.1 Bestimmung der Linienbreite

Jede Messung der Kernresonanz erfolgt wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben durch mehrmaliges Durchlaufen der Resonanz und sukzessive Aufaddierung der Signale. Die Zahl der Durchläufe richtet sich nach der Signalqualität. Z.B. lassen sich gute Messungen bei niedriger Zellentemperatur und gleichzeitigen optimalen Brenneigenschaften der Lampe schon mit 20 bis 30 Durchläufen erzielen. Ein langfristig stabiler Brennzustand der Lampe geht jedoch auf Kosten ihrer Intensität, so daß auch unter sonst günstigen Versuchsbedingungen mit 60 bis 100 Durchläufen gemessen werden mußte. Mit zunehmender Zellentemperatur werden die Signale immer schwächer, entsprechend muß dann die Zahl der Durchläufe erhöht werden. In der Regel werden aber alle Messungen nach spätestens etwa 200 Durchläufen abgebrochen und mit gleichen Versuchsparametern öfter wiederholt, weil die Gefahr systematischer Fehler bei einer sehr langen Messung größer ist als bei mehreren kürzeren. Durchschnittlich erhält man auf diese Weise etwa eine Resonanzkurve pro Tag.

Das Ergebnis einer Messung besteht jeweils in einer Kurvenform, wie sie in Abb.5.1 dargestellt ist. Am Anfang erscheint ein Teil des atomaren Resonanzsignals, das zum Triggern benutzt wird. Infolge der in diesem Bereich reduzierten Nachweisempfindlichkeit erscheint es nicht viel größer als das Kernresonanzsignal, dafür aber praktisch rauschfrei. Das sich anschließende Kernsignal ist je nach Wahl der Versuchsparameter mehr oder weniger verrauscht.

Die Auswertung erfolgt an der Rechenanlage (CAE 90-40) des Fachbereichs Physik der Universität Marburg. Das Kernresonanzsignal jeder Messung wird dazu in einem Fortran-Programm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (unter Verwendung des Programms "Curfit" aus [44]) mit einer Lorentzkurve angepaßt. Die Rechnung liefert als einen der Anpassungsparameter die Linienbreite, zunächst in Einheiten von Kanalnummern.

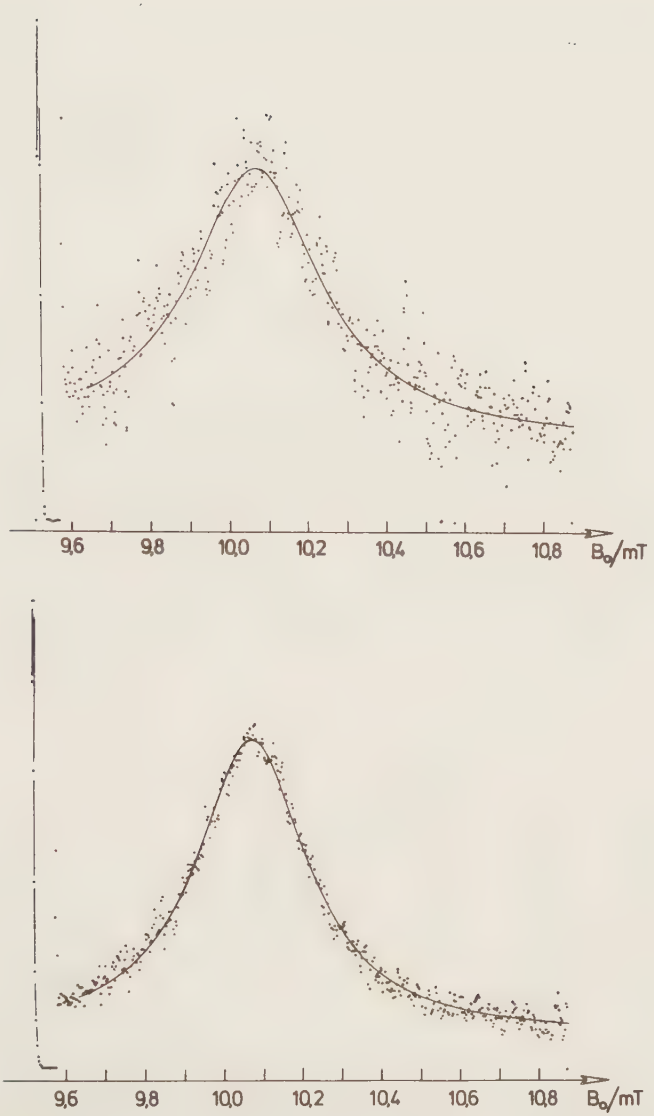

Abb.5.1: Ergebnisse zweier Messungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Die obere Messung entstand bei T = 402K, $n_A = 1{,}38 \cdot 10^{11} cm^{-3}$ in 139 Durchläufen, die untere bei T = 392K, $n_A = 5{,}28 \cdot 10^{11} cm^{-3}$ in 167 Durchläufen. Die durchgehende Linie stellt die Anpassung des Kernresonanzsignals mit einer Lorentzfunktion dar.

5.2 Kalibrierung der Aufzeichnung bezüglich des Magnetfelds

Um die Linienbreite in Einheiten der magnetischen Feldstärke oder der Frequenz angeben zu können, muß zu jedem Punkt des Resonanzsignals das Magnetfeld bekannt sein. Dazu wird jeweils nach einigen Messungen eine Kalibrierung mit dem Atomresonanzsignal vorgenommen.

Das Magnetfeld durchläuft etwa den Bereich 9,50 bis 10,85 mT, das entspricht für den hier benutzten Übergang Resonanzfrequenzen von 45 bis < 49 MHz. Von Hand werden nun während eines Durchlaufs die Frequenzen 45, 45,5, 46, 46,5, 47, 47,5, 48, 48,5 und 49 MHz nacheinander eingestellt, und die Resonanzsignale im Signal Averager gespeichert. Es ergibt sich das in Abb.5.2 wiedergegebene Bild. Nach einer rechnerischen Bestimmung der Lage der Linienmitten wird die jeweilige Resonanzfeldstärke über der Kanalnummer aufgetragen. Die Ausgleichsgerade liefert dann als Steigung den gesuchten Kalibrierfaktor dB_o/dn, der meist etwa 2,678 μT/Kanal betrug. Die Unsicherheit ist durchschnittlich 1,5 nT/Kanal. Die Unsicherheit, die sich daraus für die

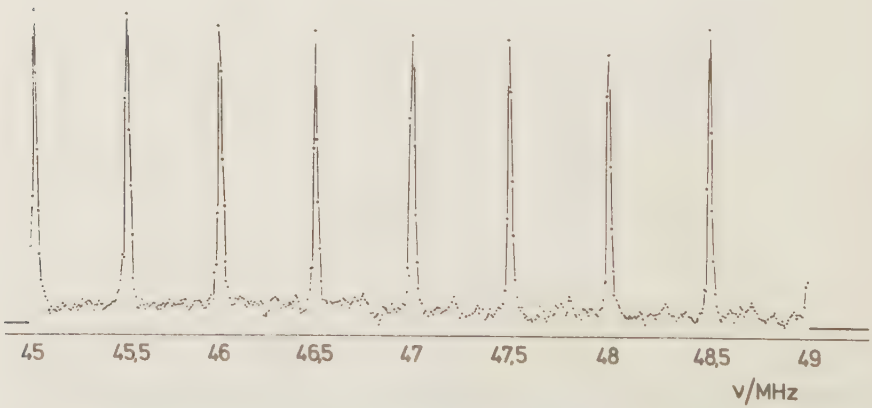

Abb.5.2: Wiederholtes Atomresonanzsignal zur Magnetfeldkalibrierung.

Linienbreite ergibt, ist allerdings viel kleiner als die, die sich aus der Anpassung der Kernresonanzkurven ergibt. Aus der jeweiligen Linienbreite ΔB in der Magnetfeldskala wird dann gemäß Gln.(3.07) bzw. (3.08) für jede Messung die Linienbreite $\Delta\nu$ im Frequenzmaßstab berechnet.

5.3 Die Hochfrequenzabhängigkeit der Linienbreite

Die aus der Anpassung der Resonanzkurven gewonnenen Linienbreiten enthalten noch einen Anteil, der der endlichen HF-Feldstärke B_1 zuzuschreiben ist (vgl. Gl.(3.02)). Um diesen Beitrag eliminieren zu können, werden mehrere Meßreihen aufgenommen, bei denen unter sonst konstanten Bedingungen die Linienbreite als Funktion der HF-Spannung gemessen wird.

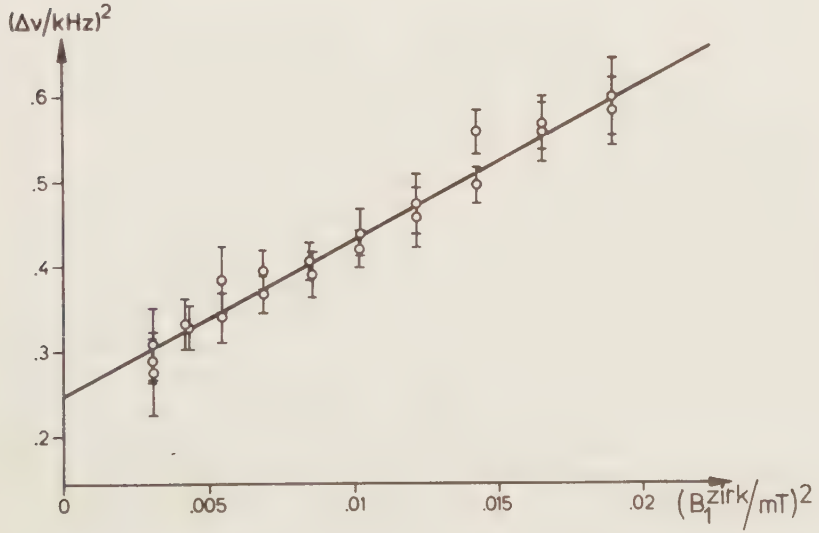

Abb.5.3: Abhängigkeit der Linienbreite von der HF-Feldstärke.

Das Ergebnis einer solchen Meßreihe ist in Abb.5.3 dargestellt. Die Auftragung beider Meßgrößen in quadratisch geteilten Skalen zeigt den erwarteten linearen Zusammenhang. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ermöglicht es, jede Linienbreitenmessung auf $B_1 = 0$ zu extrapolieren.

In die Steigung geht nach Gl.(3.02) das Verhältnis $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp}$ ein, das unter den gegebenen Versuchsbedingungen = 1 sein muß. Aus der gemessenen HF-Abhängigkeit der Linienbreite erhält man stets Werte zwischen 1,0 und 1,2 mit einem statistischen Fehler von etwa 10%. Die Ursache für die verbleibende mittlere Abweichung vom Wert 1 ist in der Unsicherheit der Messung der HF-Spannungsamplitude (Schwingkreis!) und der daraus berechneten HF-Feldstärke zu suchen.

5.4 Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite

Zur systematischen Untersuchung der Gesamtrelaxationsrate der molekularen Kernspinpolarisation wird die Linienbreite des Kernresonanzsignals in Abhängigkeit von Zellentemperatur, Seitenarmtemperatur (die im wesentlichen die Kaliumdampfdichte bestimmt) und Fremdgasdichte gemessen. Bei jeweils gleichen Parametern werden etwa 4 bis 5 Resonanzkurven wie in Kapitel 5.1 beschrieben aufgenommen. Dann wird die Zellentemperatur um 2,5°C, beim niedrigeren Fremdgasdruck um 5,0°C erhöht. Nach einigen Stunden Wartezeit, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat, kann wieder gemessen werden. Auf diese Weise überstreicht man einen möglichst großen Bereich der Zellentemperatur. Dieser wird am unteren Ende dadurch begrenzt, daß die Temperatur an keiner Stelle der Resonanzzelle die des Seitenarms unterschreiten darf; die obere Grenze ist erreicht, wenn die Relaxation so stark geworden ist, daß die Signale kaum noch nachweisbar sind. (Vgl. Kapitel 3.3)

Solche Meßreihen werden nun für verschiedene Seitenarmtemperaturen, d.h. verschiedene Kaliumdichten wiederholt.

Die Dichte ist aber während einer Meßreihe keineswegs konstant. Einmal gelingt es nicht, die Seitenarmtemperatur völlig unabhängig von der Zellentemperatur einzustellen, sie steigt um einige Grad während einer ganzen Meßreihe. Zum anderen hängt die Dichte (nicht der Druck) von beiden Temperaturen ab (vgl. Kapitel 2.1). Beides wird bei der Auswertung (Kapitel 6.1) berücksichtigt.

Der relativ kleine Bereich der Alkaliatomzahldichte, der optisch für magnetische Resonanzmessungen nutzbar ist (vgl. Kapitel 3.3), begrenzt uns auch den Bereich, in dem die Seitenarmtemperatur variiert werden kann.

Schließlich werden, nach Änderung der Fremdgasdichte, wieder mehrere Meßreihen mit verschiedenen Kaliumdampfdichten in Abhängigkeit von der Zellentemperatur aufgenommen. Damit ist auch der Einfluß der Fremdgasdichte auf die Relaxation in den Griff zu bekommen.

6. Ergebnisse der Linienbreitenmessungen und Diskussion

6.1 Auswertung

Die Auswertung der Temperatur- und Dichteabhängigkeit der Linienbreite aus den etwa 230 verwertbaren Einzelmessungen erfolgt durch Anpassung mit einer theoretisch abgeleiteten Funktion $\Delta\nu(T)$. Zugrunde liegt die Gl(2.45) bzw. (3.03)

$$\pi\Delta\nu\,(B_1=0) = \frac{1}{\tau}$$

$$= \tfrac{1}{2} n_A(T,T_A)\,v_A(T)\,\sigma_{DE} + n_B v_B(T)\,\sigma_{DD}(T) + C/n_B v_B(T)\,\sigma_{JD} \qquad (6.01)$$

$$\text{mit } C = \frac{3}{40}\,\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(\frac{eqQ}{h}\right)^2$$

Die Quadrupolwechselwirkungskonstante wird aus [30] entnommen, dessen Angaben mit denen aus [45] übereinstimmen. Versuchsparameter sind die Fremdgasdichte n_B (Neon), die Zellentemperatur T und die Temperatur T_A des Kaliumspiegels. Die Temperaturabhängigkeit der Kaliumdichte n_A wird aus der Dampfdruckkurve [17] *) mit der idealen Gasgleichung (Gl.(2.06) bzw. (3.09))

$$n_A = p/kT \qquad (6.02)$$

berechnet, die der mittleren Relativgeschwindigkeit nach Gl.(3.10)

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol\,red.}}} \qquad (6.03)$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsquerschnitts wird die in Kapitel 2.3.2 abgeleitete Form (Gl.(2.65))

$$\sigma_{DD} = \sigma_0\,\frac{D_0}{w}\,\frac{D_0}{kT}\left(1-e^{-\frac{w}{kT}}\right)\frac{1}{2}\left\{\left(1+\frac{w}{D_0}\right)+\frac{1}{3}\left(1+\frac{3}{2}\,\frac{w}{D_0}\right)\frac{D_0}{kT}\right\}\cdot e^{-D_0/kT} \qquad (6.04)$$

angesetzt, die für den in der Messung erfaßten Temperaturbereich

---

*) Die Nachmessungen der Dampfdruckkurven der Alkalien von Buck und Pauly [46] ergaben für Kalium Abweichungen von 0,5...0,7 K in der Temperatur, was im Rahmen unserer Meßgenauigkeit keine nennenswerte Korrektur bedeutet.

eine gute Näherung darstellt. Die darin auftretenden molekularen Konstanten D_o, B_o und w sind aus [33] entnommen bzw. aus dort angegebenen Daten berechnet worden. Außerdem ist die Gleichung so umgeschrieben worden, daß nicht σ_o ($= \lim_{T \to \infty} \sigma_{DD}$), sondern $\sigma_{400} := \sigma_{DD}(T = 400K)$ als freier Parameter in die Anpassung eingeht. Das geschieht, weil der Wert des Wirkungsquerschnitts bei 400K relativ gesichert durch die Messungen, die ja in der Umgebung von 400K durchgeführt wurden, belegt wird. D.h. die angegebene Unsicherheit für σ_{400} entspricht der Streuung der Meßwerte um die Ausgleichskurve. Der Wert σ_o stellt dagegen eine Extrapolation auf ein Gebiet dar, das sowohl auf der Temperaturskala als auch im Wert des Wirkungsquerschnitts selbst um Größenordnungen über dem durch die Messungen erfaßten Bereich liegt. Diese Extrapolation reagiert empfindlich auf kleine Veränderungen der molekularen Daten, insbesondere der Dissoziationsenergie, oder auch des angenommenen Kurvenverlaufs. Da über beides keine hinreichend genauen experimentellen Ergebnisse vorliegen, erscheint es wenig sinnvoll, für σ_o einen Wert anzugeben; die Unsicherheit wäre viel zu groß. Die Gleichung (6.04) erhält dann die Form

$$\sigma_{DD} = \sigma_{400} \frac{1 - e^{-\frac{w}{kT}}}{1 - e^{-\frac{w}{k\Theta}}} \cdot \frac{\Theta}{T} \left\{ \frac{\Theta}{T} \frac{T - \Theta}{\Theta + \frac{D_o}{3k} \left(\frac{1 + \frac{3}{2} \frac{w}{D_o}}{1 + \frac{w}{D_o}} \right)} + 1 \right\} \cdot e^{\frac{D_o}{k} \left(\frac{T - \Theta}{\Theta \cdot T} \right)} \quad (6.05)$$

mit $\Theta = 400K$

Die Messungen sind in Abb.6.1 entsprechend den verwendeten Fremdgasdichten in zwei Gruppen dargestellt. Die Meßreihen mit verschiedener Seitenarmtemperatur sind jeweils durch verschiedene Punkte gekennzeichnet. Da die Kaliumdichte auch von der Zellentemperatur abhängt, ist sie, selbst bei konstanter Seitenarmtemperatur, nicht konstant. Deshalb kann nur der Dichtebereich, der in einer Meßreihe überstrichen wird, angegeben werden, Zu jeder einzelnen Messung gehört aber natürlich genau ein Wert der Kaliumdichte.

Auch ohne Anpassung sind zwei Eigenschaften bereits deutlich erkennbar: Zum einen der starke Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur, der von der Zunahme des Dissoziationsquerschnitts herrührt. Zum anderen der nur sehr geringe Beitrag

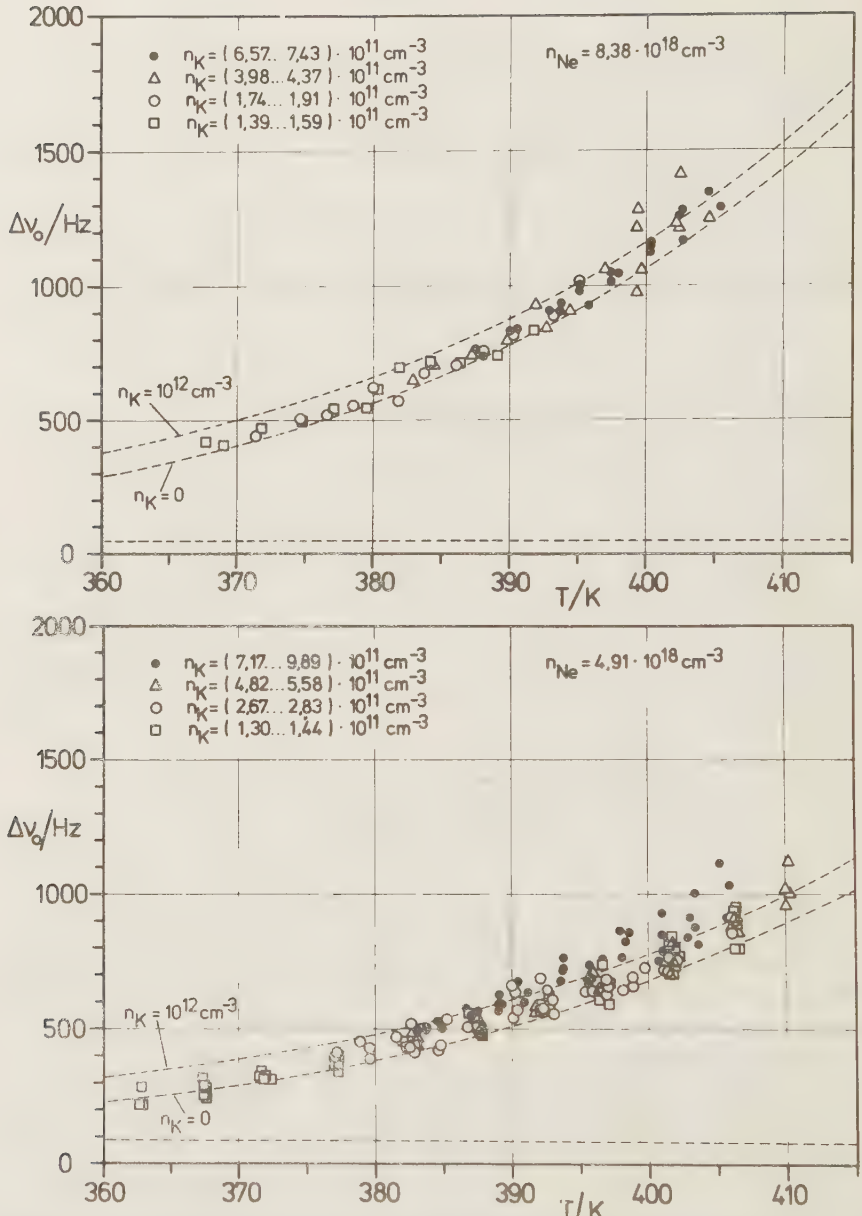

Abb.6.1: Messungen der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des molekularen Kernresonanzsignals. Die gestrichelten Linien geben die Anteile der an der Relaxation beteiligten Prozesse wieder (s.Text).

durch die Austauschstöße, was daran zu sehen ist, daß die Messungen bei verschiedenen Kaliumdichten nur sehr wenig voneinander abweichende Linienbreiten ergeben.

Die rechnerische Anpassung ermöglicht eine genauere Aufteilung der Linienbreite in die drei Bestandteile der Gleichung (6.01). Diese Aufteilung ist in Abb.6.1 durch gestrichelte Linien wiedergegeben. Die jeweils unterste Linie beschreibt den Anteil, der von der Quadrupolkopplung und J - Desorientierung herrührt. Er ist proportional zu $1/n_B$ und fällt außerdem ganz langsam bei wachsender Temperatur entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Relativgeschwindigkeit.

Der Bereich zwischen unterer und mittlerer Linie beschreibt den Anteil der Linienbreite, der der Dissoziation und Rekombination zuzuschreiben ist. Sehr klar ist die starke Zunahme mit wachsender Temperatur zu sehen.

Der dritte Anteil an der Linienbreite ist der Beitrag der Austauschstöße. Er ist proportional zur Dichte der Kaliumatome und ist in Abb.6.1 durch den jeweiligen Bereich zwischen der mittleren und oberen gestrichelten Linie für $n_A = 10^{12} cm^{-3}$ eingetragen.

Aus der Anpassung erhält man die Werte für die gesuchten Wirkungsquerschnitte $\sigma_{DD}(400K)$, σ_{DE} und σ_{JD}. Es ergibt sich, mit den Unsicherheiten (3 Standardabweichungen) in der letzten Stelle in Klammern,

$$\sigma_{DD}(400K) = 0{,}523(12)\cdot 10^{-20}\ cm^2$$
$$\sigma_{DE} = 1{,}10(31)\cdot 10^{-14}\ cm^2$$
$$\sigma_{JD} = 0{,}104(15)\cdot 10^{-14}\ cm^2$$

6.2 Diskussion der Ergebnisse

6.2.1 Austauschstöße

Die Messungen dieser Arbeit am Kalium sowie ähnliche Messungen am Natrium und Cäsium [9,48,57,58] ergaben Austauschquerschnitte von der Größenordnung des gaskinetischen Wirkungsquerschnitts. Das gleiche Ergebnis zeichnete sich bei Messungen der exothermen Austauschreaktionen

$$K_2 + Na \longrightarrow NaK + K$$
$$Rb_2 + Na \longrightarrow NaRb + Rb$$
$$Cs_2 + Na \longrightarrow NaCs + Cs$$
$$Rb_2 + K \longrightarrow KRb + Rb$$

von Whitehead und Grice [47] ab. Angeregt durch ihre Messungen führten sie eine halbklassische Berechnung von Potentialflächen für verschiedene Alkali - Austauschreaktionen durch [49,50]. Die Rechnungen ergeben bei kleinen Kernabständen eine Potentialmulde, die für große Kernabstände ohne Schwelle in ein anziehendes Van-der-Waals-Potential übergeht. Das legt die Existenz von stabilen Dreierkomplexen $A'A_2$ bzw. A_3 (d.h. stabil gegenüber dem Fall getrennter Partner: $A + A_2$) nahe. Unterstützt wird dieser Befund durch den massenspektrometrischen Nachweis solcher Alkalikomplexe (Na_3, K_3, Cs_3, Na_nK_{3-n}) von Foster et al. [51]. Offensichtlich läuft die Atom - Dimer - Austauschreaktion über einen stabilen Stoßkomplex A_3:

$$A_2 + A \longrightarrow A_3^* \longrightarrow A + A_2$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines solchen Stoßkomplexes wird in [50] durch den Wirkungsquerschnitt abgeschätzt, mit dem ein Atom von einem Molekül eingefangen werden kann. Für ein anziehendes Van-der-Waals $-C/R^6$ Potential ist dieser "Einfangsquerschnitt" nach [83]

$$\sigma_{Einf} = \frac{3\pi}{2}\left(\frac{2C}{E}\right)^{1/3}$$

wobei E die relative kinetische Energie der Stoßpartner ist. Die Van-der-Waals-Konstante C läßt sich näherungsweise mit der Slater-Kirkwood-Formel [84] aus den elektrostatischen Polarisierbarkeiten der Alkaliatome [85] und -dimere [86] berechnen. Hat sich einmal ein Dreierkomplex gebildet, dann kann ihn jedes Atom mit der Wahrscheinlichkeit 1/3 wieder verlassen. $2/3\,\sigma_{Einf}$

ist demnach eine Größe, die mit den gemessenen Austauschquerschnitten vergleichbar ist. Eine Zusammenstellung der bisher verfügbaren Meßwerte für die Alkalidimere und der Abschätzungen $2/3\,\sigma_{Einf}$ ist in Tab.6.1 enthalten. Die Übereinstimmung kann

Tab.6.1: Gemessene Wirkungsquerschnitte für die Atom-Dimer-Austauschreaktionen $A_2 + A \longrightarrow A + A_2$ und Abschätzungen nach [83] für eine Relativenergie, die den experimentellen Bedingungen (durch eine mittlere Temperatur charakterisiert) entspricht.

	σ_{DE}(gemessen)	$2/3\,\sigma_{Einf}$	für E entsprechend
Li			
Na	$53(13)\cdot10^{-16}cm^2$*)	$111\cdot10^{-16}cm^2$	T = 440 K
K	$110(31)\cdot10^{-16}cm^2$	$160\cdot10^{-16}cm^2$	T = 400 K
Rb			
Cs	$175(15)\cdot10^{-16}cm^2$*)	$204\cdot10^{-16}cm^2$	T = 333 K

*) Aus den hier zugrundeliegenden Arbeiten [13,48,57,58] geht nicht hervor, ob der angegebene Fehler wie in dieser Arbeit 3 Standardabweichungen entspricht.

bei dieser Abschätzung nicht besser erwartet werden. Abgesehen von der Näherung der Slater-Kirkwood-Formel ist auch in Frage zu stellen, inwieweit ein R^{-6}-Potential maßgebend für die Bildung eines Stoßkomplexes ist. Ähnliche Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen von Streuexperimenten von Alkaliatomen untereinander und den theoretisch berechneten C-Werten führen zumindest in diesen Fällen zu dem Schluß, daß auch kurzreichweitigere Potentialanteile ($\propto R^{-8}$) beachtet werden müssen[84]. Das Zustandekommen dieser relativ großen Werte der Alkali-Atom-Dimer-Austauschquerschnitte erklärt sich aber in allen Fällen durch die Abwesenheit einer Potentialschwelle, wie sie bei der $H - H_2$ - Austauschreaktion auftritt [82].

6.2.2 Dissoziation

Frühere Experimente zur Dissoziation zweiatomiger Moleküle bedienten sich fast ausschließlich der Stoßwellentechnik ([52,53] und dort angegebene Literatur). Die Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsquerschnitts wird meist mit einer Arrhenius-Form

$$\sigma_{DD} = \sigma_{DD_o} \cdot e^{-E_o/kT} \qquad (6.06)$$

angegeben, in der E_o die Schwellenenergie für Dissoziation bedeutet. Diese Energie kommt bei den genannten Experimenten stets deutlich niedriger als die spektroskopisch bestimmte Dissoziationsenergie D_o heraus. Die Versuchsbedingungen (sehr hohe Molekülzahldichte: $n_M/n_B \sim 10^{-3}$, kein stationärer Zustand) legen die Vermutung nahe, daß hierbei kein thermisches Gleichgewicht vorgelegen hat. Unter Verwendung verschiedener Dissoziationsmodelle [53,54,55] kann dann die Messung einer zu kleinen Schwellenenergie im nichtthermischen Gleichgewicht verstanden werden.

Der wesentliche Vorteil der hier beschriebenen Meßmethode des Dissoziationsquerschnitts liegt darin, daß die Messung an einem System im thermischen Gleichgewicht erfolgt. Die durch einen Rekombinations-Dissoziations-Zyklus gegebene Lebensdauer eines Moleküls beträgt etwa 10^{-3}s ($1/\tau_{DD} \sim 10^3 s^{-1}$). Das ist mit den Vibrations- und Rotationsübergangsraten zu vergleichen. Geht man von einem Wirkungsquerschnitt für Rotationsübergänge von $\sim 10^{-15} cm^2$ (vgl. σ_{JD}-Messung in dieser Arbeit) und $\sim 10^{-18} cm^2$ für Vibrationsübergänge [56] aus, so erhält man mit $n_B \sim 10^{19} cm^{-3}$ und $v_B \sim 10^5$cm/s Lebensdauern für Rotationszustände von $\sim 10^{-9}$s, für Vibrationszustände von $\sim 10^{-6}$s. D.h. während der Lebensdauer eines Moleküls besteht hinreichend Zeit zur Thermalisierung der Verteilung auf die Rotations- und Vibrationszustände.

Auch frühere Messungen am Cs_2 [14] mit der Methode des optischen Pumpens und unsere Messungen am K_2, wenn sie mit Gl.(6.06) und E_o als Anpassungsparameter ausgewertet werden, ergeben eine zu niedrige Schwellenenergie. Für Kalium erhält man so aus unseren Messungen

$$E_o = 0{,}446(22)\ \text{eV} \qquad (\hat{=}\ E_o/k = 5170(250)\,\text{K}),$$

dabei unterscheiden sich die drei Wirkungsquerschnitte $\sigma_{DD}(400K)$, σ_{DE} und σ_{JD} nur unwesentlich von den in Kapitel 6.1 angegebenen. Die Dissoziationsenergie des K_2-Moleküls ist nach [33]

$$D_o = 0{,}514 \text{ eV} \qquad (\hat{=} \; D_o/k = 5965\,K).$$

Der Versuch, die Meßergebnisse mit der in Kapitel 2.3.2 angegebenen Gl.(2.65) so anzupassen, daß anstelle der Dissoziationsenergie D_o ein freier Parameter E_o verwendet wurde, führte zu dem Ergebnis

$$E_o = 0{,}535(22) \text{ eV} \qquad (\hat{=} \; E_o/k = 6210(250)\,K),$$

also zu einem etwas zu hohen Wert. Auch hierbei erhält man wieder fast die gleichen Wirkungsquerschnitte. (Abweichungen deutlich geringer als die angegebenen Fehlergrenzen) Die Güte der Anpassung (χ^2 - Test) war in allen drei Fällen etwa gleich. Diese Ergebnisse wie auch die theoretischen Betrachtungen in Kapitel 2.3.2 legen folgende Interpretation nahe: Die Arrhenius-Form (Gl.(6.06)) ist offensichtlich eine zu grobe Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Dissoziation. Die in Kapitel 2.3.2 entwickelte Formel (Gl.(2.65)) gibt den Sachverhalt besser wieder, was ja auch nach den meisten dort gemachten Voraussetzungen zu erwarten ist. Einige der Annahmen sind allerdings zunächst nicht beweisbar, sie sind jedoch plausibel. Ein Test für die Richtigkeit dieser Annahmen ist der Vergleich mit dem Experiment. Leider reicht die Meßgenauigkeit, bedingt durch den meßtechnisch sehr eng begrenzten Temperaturbereich, nicht aus, um durch das Maß an Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und angepaßter Kurve solche Feinheiten im Kurvenverlauf an einem so kleinen Stück der Kurve zu untersuchen. Deshalb, das wurde schon bei der Besprechung des Auswertungsverfahrens in Kapitel 6.1 erwähnt, wird auch auf eine Extrapolation des im Bereich 360...410 K gemessenen Wirkungsquerschnitts auf den Grenzwert σ_o $(T \to \infty)$ für wenig sinnvoll erachtet, weil diese Extrapolation sehr empfindlich auf die Form der Temperaturabhängigkeit und auf den Wert der Dissoziationsenergie reagiert.

Zum Schluß sei noch in Tab.6.2 der hier am Kalium gemessene Dissoziationsquerschnitt mit den an anderen Alkalien gemessenen verglichen:

Tab.6.2: Für Alkalidimere bei Stößen mit Fremdgasatomen gemessene Dissoziationswirkungsquerschnitte bei charakteristischen Temperaturen (in Einheiten von $10^{-22}cm^2$). (Der gesamte jeweils gemessene Temperaturverlauf kann den angegebenen Arbeiten entnommen werden.)

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N_2	
Li_2							
Na_2							
K_2		52,3(12)					(400K)
Rb_2							
*) Cs_2	13,3(4)	39,4(4)	84(3)			68(1)	(333K)

*) Aus den hier zugrundeliegenden Arbeiten [57,58] geht nicht hervor, ob der angegebene Fehler wie in dieser Arbeit 3 Standardabweichungen entspricht.

6.2.3 Rotationsdesorientierung

Die in Kapitel 2.3.1 angegebene Gleichung (2.44) unterscheidet sich etwas von der in [32] angegebenen

$$\frac{1}{\tau_Q} = \frac{3}{40}\,\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(\frac{eqQ}{\hbar}\right)^2 \cdot \tau_C \qquad (6.07)$$

Der Unterschied besteht in der Verwendung einer Zeitkonstanten τ_C, mit der die Autokorrelationszeit für die von den Kernspins gesehenen Fluktuation des elektrischen Feldgradienten gemeint ist, die durch die schnell wechselnde Ausrichtung des Molekülrotationsvektors hervorgerufen wird. Diese Korrelationszeit ist ein Maß für die Häufigkeit von Rotationsdesorientierungsstößen. Dazu ist dann für unsere Messungen gemäß

$$\frac{1}{\tau_C} = n_B\, v_B\, \sigma_{JD} \qquad (6.08)$$

ein Wirkungsquerschnitt definiert worden, um die Wirkung der

Depolarisation in gewohnter Weise angeben zu können. Es liegt nahe, dann auch die Korrelationszeit mit "J-Desorientierungszeit" τ_{JD} zu bezeichnen. In einer Arbeit von Gordon [59] wird etwas willkürlich ein Wirkungsquerschnitt σ_2 definiert, der sich von σ_{JD} um den Faktor 4 unterscheidet ($\sigma_2 = 1/4\,\sigma_{JD}$). Eine Interpretation des Meßergebnisses ist also mit Vorsicht zu betrachten, solange die Bedeutung der angegebenen Wirkungsquerschnitte nicht eindeutig geklärt ist. Ausgehend von der in [32] angegebenen Formel sollten wir zunächst $\tau_C = \tau_{JD}$ als die die Depolarisation charakterisierende Zeitkonstante ansehen und σ_{JD} als den zugehörigen Wirkungsquerschnitt interpretieren.

Nach Abragam [32] kann bei Stößen im Gas die Korrelationszeit erheblich größer sein als die mittlere Zeit τ_{Coll} zwischen zwei Stößen. Messungen an H_2 [60], wo es sich allerdings nicht um eine Quadrupolkopplung zwischen Kernspin und Rotation handelt, führten zu dem Ergebnis, daß $\tau_C \approx 6 \cdot \tau_{Coll}$ ist. τ_{Coll} ist wie in Kapitel 2.3.1 aus dem gaskinetischen Wirkungsquerschnitt σ_{Coll} berechnet worden. Das ist vergleichbar mit unserem Ergebnis, nach dem

$$\sigma_{JD} \approx \frac{1}{5}\,\sigma_{Coll}$$

bzw.

$$\tau_{JD} \approx 5 \cdot \tau_{Coll}$$

ist. Das bedeutet nicht, daß nur jeder fünfte Stoß eine Umorientierung des Rotationsvektors bewirkt. Vielmehr wird bei jedem gaskinetischen Stoß $\vec{J}$ ein wenig umorientiert, aber erst nach einigen Stößen ist die ganze Information über die vorherige Ausrichtung verlorengegangen. D.h. das Molekül besitzt bezüglich seiner Rotation ein "Erinnerungsvermögen" an etwa fünf vorangegangene Stöße.

Eine vollständigere Beschreibung der Quadrupolrelaxation, die von einer getrennten Behandlung der Ortho- und Para-Zustände ausgeht, wird in einer Arbeit von Sanctuary [61] gegeben. Danach erhält man unterschiedliche Relaxationszeiten für Ortho- und Para-Moleküle. Da aber eine Trennung der Relaxationsraten experimentell bisher noch nicht gelungen ist und mit dem hier behandelten Meßverfahren auch gar nicht möglich ist, soll hier auf eine diesbezügliche Diskussion verzichtet werden.

7. Messung des g_I-Faktors des Kaliumkerns in Kaliumdimeren

7.1 Die magnetische Abschirmung

Bringt man ein Atom, Ion oder Molekül in ein Magnetfeld B_0, so wird in der Elektronenhülle ein Diamagnetismus induziert. Dadurch entsteht am Ort der Atomkerne ein zusätzliches dem äußeren Feld proportionales Magnetfeld $-\sigma B_0$, das in der Regel entgegengesetzt zu B_0 gerichtet ist [30]. Der Kern sieht also ein effektives Magnetfeld $\bar{B} = (1-\sigma) B_0$. σ ist die sogenannte magnetische Abschirmkonstante, mit der man den Grad der "Abschirmung" der Kerne vor einem äußeren Feld beschreibt. Da das Zusatzfeld proportional zum angelegten Feld B_0 ist, ist der absolute Wert der Abschirmkonstanten durch Verändern der Feldstärke der Messung nicht zugänglich. Lediglich durch Verändern der Elektronenhülle des interessierenden Kerns lassen sich Differenzen zwischen den Abschirmkonstanten verschiedener elektronischer Umgebungen messen. In Flüssigkeiten und Festkörpern spielt auch noch die nähere Umgebung des ganzen Atoms eine wesentliche Rolle.

Das magnetische Dipolmoment

$$\mu_I = g_I \mu_N I = g_I' \mu_B I \qquad (7.01)$$

eines Kerns erfährt im Magnetfeld $\bar{B}$ eine Einstellenergie

$$W = -m_I \mu_I \bar{B}/I = -m_I g_I \mu_N \bar{B} \qquad (7.02)$$

Im magnetischen Kernresonanz-Experiment mißt man die Übergangsfrequenz zwischen zwei solchen Energieniveaus:

$$\nu = \frac{\mu_I \bar{B}}{I h} = g_I \mu_N \bar{B}/h = \frac{\mu_I (1-\sigma) B_0}{I h} = g_I (1-\sigma) \mu_N B_0 / h \qquad (7.03)$$

Ausgehend vom äußeren Magnetfeld B_0 bedeutet das, daß man aus der Messung ein effektives magnetisches Moment

$$\bar{\mu}_I = (1-\sigma) \mu_I \qquad (7.04)$$

bestimmt. Der wahre Wert des Kernmoments ist um den Faktor $1/(1-\sigma)$ größer als der gemessene.

Bei jeweils gleichem äußeren Magnetfeld B_0 erhalten wir im Experiment geringfügig voneinander abweichende Resonanzfrequenzen ("chemical shift"), je nachdem, ob sich der Kern

im freien Atom (A), im freien Ion (A^{n+},A^{n-}), in einem freien Molekül (A_n,A_n-Rest) oder in Flüssigkeiten (z.B. pos. Ionen in wässriger Lösung: A^+_{aq}) oder Festkörpern befindet. Natürlich bestehen auch Unterschiede zwischen verschiedenen Ionen oder Molekülen. Bei jeweils gleicher Resonanzfrequenz erhält man analog verschiedene, geringfügig voneinander abweichende Resonanzfeldstärken B_o. Vergleicht man die verschiedenen Meßergebnisse für das magnetische Dipolmoment $\bar{\mu}_I$ miteinander, dann kann man daraus die Differenzen der magnetischen Abschirmkonstanten berechnen:

$$\bar{\mu}_I(1) - \bar{\mu}_I(2) = \left(\sigma(2) - \sigma(1)\right)\cdot\mu_I$$

$$\sigma(2) - \sigma(1) = \frac{1}{\mu_I}\left(\bar{\mu}_I(1) - \bar{\mu}_I(2)\right)$$

$$\approx \frac{1}{\bar{\mu}_I(1)}\left(\bar{\mu}_I(1) - \bar{\mu}_I(2)\right) \qquad (7.05)$$

Für die Alkalimetalle sind Messungen bisher an freien Atomen (Atomstrahlresonenzmethode) [36], (Optisches Pumpen und magnetische Resonanz) [63,64], an einfach positiven freien Ionen (Ladungsaustausch mit optisch gepumpten Atomen und magnetische Kernresonanz) [8,62,66], an Dimeren (Polarisationsaustausch zwischen Molekülen und Atomen und magnetische Kernresonanz) ([15,16,62], diese Arbeit) und an einfach positiven Ionen in wässriger Lösung ([65]u.a., Literatur in [38]) durchgeführt worden.

Wegen der Unmeßbarkeit der Absolutwerte der Abschirmkonstanten ist man in dieser Hinsicht auf theoretische Berechnungen angewiesen. Erste Berechnungen für Atome sind nach

$$\sigma = \frac{e^2}{3m_e}\frac{\mu_0}{4\pi}\left\langle \sum_k \frac{1}{r_k} \right\rangle \qquad (7.06)$$

von Lamb [67] durchgeführt worden. Die Summe in dieser Formel erstreckt sich auf alle Elektronen, r_k ist der Abstand des jeweiligen Elektrons vom Kern. Rechnungen für Alkaliatome und -ionen in S-Zuständen wurden mit Hilfe von Hartree-Fock-Wellenfunktionen von Malli und Fraga angestellt [68]. Ungleich schwieriger wird das Problem für Moleküle. Die Abschirmkonstante

σ setzt sich hier aus zwei Anteilen zusammen:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad , \tag{7.07}$$

wobei der erste Term der von Lamb für Atome angegebene ist, während der zweite ein paramagnetischer Zusatzterm ist [30]. Dieser Term enthält Matrixelemente der Elektronenbahndrehimpulse zwischen Grund- und allen angeregten Zuständen des Moleküls und ist daher sehr schwer auszuwerten. Fast alle theoretischen Berechnungen beschränken sich dann auch auf das einfachste Molekül H_2 und seine isotopen Varianten. Wegen ihrer Ähnlichkeit zum Wasserstoff bieten sich die Alkalidimere für weitere Rechnungen an. Bisher ist unseres Wissens nur der Fall Li_2 von Kolker und Karplus [70] mit Hilfe von Molekülwellenfunktionen untersucht worden. Für lineare Moleküle hat Ramsey (Originalliteratur in [30], insbesondere [69]) jedoch gezeigt, daß σ_p aus Messungen der Spin-Rotations-Wechselwirkungskonstanten c' ($\mathcal{H}_{IJ} = -hc'\,I\,J$) berechnet werden kann. Für homöonukleare zweiatomige Moleküle gilt demnach, wenn man von Vibration und Rotationsdehnung absieht,

$$\begin{aligned}\sigma_p &= -\frac{e^2}{3m_e\mu_N}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\mu_N\frac{Z}{R} - \frac{\Theta}{2m_p}\frac{h}{g_I\mu_N}\cdot c'\right)\\ &= -\frac{1}{3}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\frac{e^2}{m_e}\frac{Z}{R} - \frac{h}{g_I' B_v}\cdot c'\right)\end{aligned} \tag{7.08}$$

mit
- e = Elementarladung
- μ_N = Kernmagneton
- m_e = Elektronenruhemasse
- m_p = Protonenruhemasse
- μ_o = Induktionskonstante = $4\pi\cdot 10^{-7}$ Vs/Am
- h = Planck'sches Wirkungsquantum
- Z = Kernladungszahl
- R = Abstand der Kerne
- θ = Trägheitsmoment des Moleküls
- g_I = Kern-g-Faktor
- $g_I' = g_I \cdot m_e/m_p = g_I\cdot\mu_N/\mu_B$
- B_v = Rotationskonstante des Moleküls (Energie)
- c' = Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante des Moleküls

Die letzte Form ist sehr nützlich, wenn aus einer Messung von c'mit Hilfe leicht zugänglicher Moleküldaten die Abschirmkonstante berechnet werden soll.

Die einzige uns bisher bekannte Messung einer Spin-Rotationskonstanten an Alkalidimeren ist die von Rosner et al. [71] für Na_2, so daß für K_2 noch keine Vorhersagen gemacht werden können.

7.2 Der Versuchsaufbau

Es wurde der gleiche Aufbau benutzt wie für die Linienbreitenmessungen, jedoch waren einige kleine Änderungen notwendig.

Die Auswertung der bisher beschriebenen Messungen hinsichtlich der Lage des Resonanzmaximums zeigte, daß die Genauigkeit der Magnetfeldkalibrierung für die Bestimmung der Linienlage nicht ausreichte. Es mußte eine Möglichkeit gefunden werden, nicht nur am Anfang eines jeden Sweeps durch entsprechendes Triggern das Magnetfeld genau festzulegen, sondern während des ganzen Sweeps den Verlauf desselben zu kontrollieren. Geeignet dazu sind magnetische Resonanzlinien des Atoms wegen ihrer nur durch die Magnetfeldinhomogenität bestimmten Linienbreite. Da bei unserem Versuchsaufbau nicht die Frequenz des HF-Feldes sondern das statische Magnetfeld durchgefahren wird, erfordert eine solche Kontrolle mehrere verschiedene atomare Resonanzfrequenzen. Dafür und für das zum Triggern benutzte HF-Signal stand nur ein nur von Hand bedienbarer Sender zur Verfügung.

Wie bekommt man einen Sender dazu, auf mehreren Frequenzen gleichzeitig zu senden? Man muß ihn in geeigneter Weise modulieren. Der überstrichene Magnetfeldbereich reicht etwa von 9,50 bis 10,85 mT. Das entspricht atomaren Resonanzfrequenzen von 45 MHz bis 49 MHz (für den gleichen Übergang, der bei den Linienbreitenmessungen zum Triggern benutzt wurde). Eine Amplitudenmodulation der 45 MHz Senderausgangsspannung mit 1 MHz und 3 MHz zum Beispiel erzeugt u.a. Seitenfrequenzen bei 46 MHz und 48 MHz, die beide im durchlaufenen Feldbereich

liegen. Durch Variieren des Modulationsgrads läßt sich die Intensität der zugehörigen atomaren Resonanzsignale ("Referenzlinien") soweit reduzieren, daß sie zwar noch möglichst rauschfrei aufgenommen werden können, aber dennoch den Lock-in-Verstärker nicht übersteuern. Aus der Lage der beiden Referenzlinien (Kanalnummern im Signal Averager) kann für jede Messung eine gesonderte Magnetfeldkalibrierung vorgenommen werden. Abb.7.1 zeigt eine auf diese Weise aufgenommene Messung.

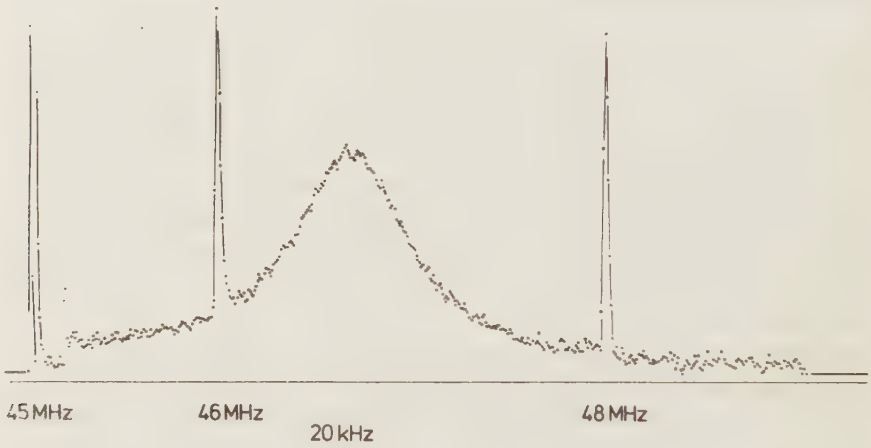

Abb.7.1: Kernresonanzsignal des K_2-Moleküls mit atomaren Resonanzlinien bei 45 MHz (zum Triggern benutzt) und bei 46 MHz und 48 MHz (für die Magnetfeldkalibrierung benutzt).

Wesentlich bei diesem Verfahren ist natürlich die Genauigkeit und Stabilität der Modulationsfrequenz. Am besten geeignet für diesen Zweck ist die 1 MHz - Quarzfrequenz des Senders selbst. Diese wird angezapft und zunächst zu einem Rechtecksignal verarbeitet, wie in Abb.7.2 zu sehen ist. Die Rechteckspannung enthält bereits einen 3 MHz - Oberwellenanteil ($U_{3MHz}/U_{1MHz} = 1/3$). In einem aktiven Filter wird das 3 MHz - Signal bevorzugt gegenüber dem 1 MHz - Signal verstärkt, so daß an dessen Ausgang 1 MHz und 3 MHz mit etwa gleicher Amplitude vorliegen. Diese

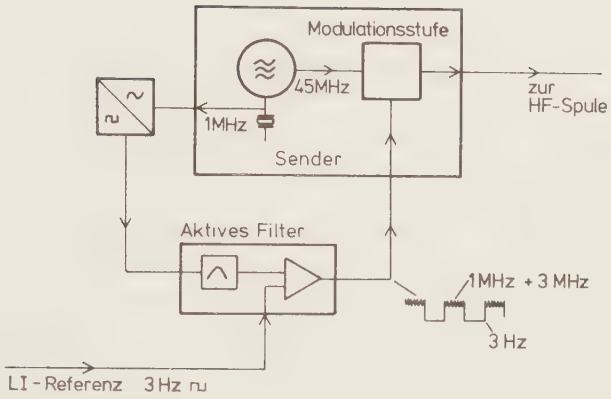

Abb.7.2: Elektronische Schaltung (Prinzip) zur Seitenbanderzeugung durch Modulation des Senders.

Spannung an den Modulationseingang des Senders angeschlossen ergibt die gewünschten Seitenfrequenzen. Ein Abschwächer im Filter ermöglicht die Einstellung des Modulationsgrades und damit der Amplitude der Seitenfrequenzen. Zur Anwendung des Lock-in-Verfahrens muß die gesamte Senderausgangsspannung mit 3 Hz moduliert werden (nicht nur die Modulationsspannung aus dem Filter!). Dazu muß im 3 Hz - Rythmus eine (im Vergleich zur HF-Modulationsspannung) hohe negative Spannung an den Sendermodulationseingeng gelegt werden. Auch diese Umschaltung wird innerhalb des aktiven Filters vorgenommen. Es ergibt sich etwa der in Abb.7.2 dargestellte Verlauf der gesamten Modulationsspannung. Die Senderspannung selbst wird nun nicht mehr, wie in Kapitel 4.7 beschrieben, nach dem Triggern abgeschaltet.

Einige technische Modifikationen dieser Modulationseinrichtung führten schließlich unbeabsichtigt dazu, daß auch die zweite Oberwelle der 1 MHz - Frequenz produziert wurde. Seitdem arbeitete der Sender neben 45, 46 und 48 MHz auch auf 47 MHz. Die Kernresonanzmessungen enthielten daraufhin drei Referenzlinien, wie an einem Beispiel in Abb.7.3 gezeigt wird. Diese ließen sich zwar nicht mehr gleich hoch einstellen,

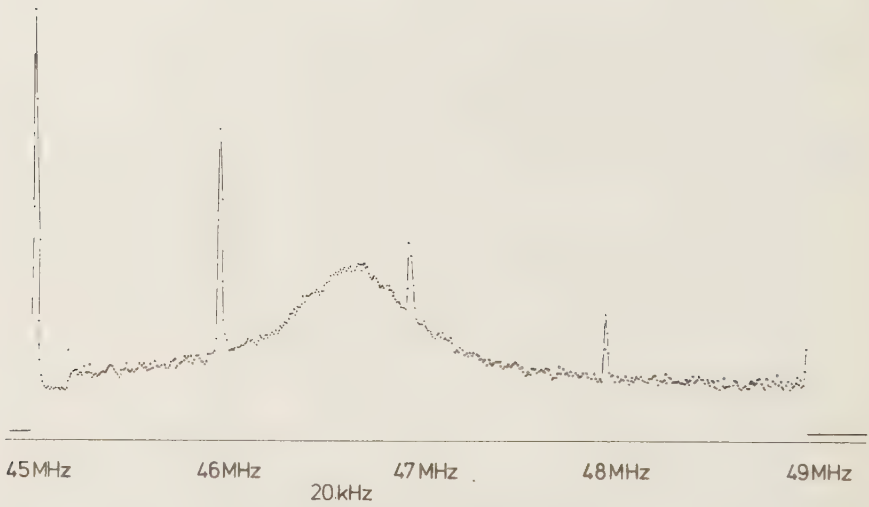

Abb.7.3: Kernresonanzsignal des K_2-Moleküls mit atomaren Resonanzlinien bei 45, 46, 47 und 48 MHz.

trozdem wurde dieser Umstand in Kauf genommen, da jetzt die Möglichkeit der Kontrolle der Linearität des Magnetfeldverlaufs während der Messung bestand.

7.3 Die Messungen

Die Messungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie die Linienbreitenmessungen. D.h.in etwa 100 aufeinanderfolgenden Magnetfelddurchläufen wurde die Absorption des Pumplichts in der Resonanzzelle gemessen, und die Signale im Signal Averager aufaddiert. Beispiele dafür sind in Abb.7.1 und 7.3 gezeigt. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß sich möglichst rauscharme Signale ergeben. Die digitale Ausgabe der Meßkurven erfolgte auf Magnetbandkassetten, von denen sie zur Auswertung an der Rechenanlage des Physikalischen Instituts eingelesen werden konnten.

7.4 Die Auswertung

7.4.1 Die Anpassung der Signalkurvenform

Da dem Molekülresonanzsignal jetzt mehrere atomare Resonanzlinien überlagert sind, ist die Anpassungsfunktion natürlich keine reine Lorentzfunktion mehr. Es wird daher die Summe aus einer Lorentzfunktion und zwei bzw. drei Referenzlinien benutzt. Die Form und Breite der Referenzlinien wird bei langsamem Resonanzdurchgang im wesentlichen durch die Inhomogenität des Magnetfeldes (rel. Linienbreite $\sim 5 \cdot 10^{-4}$) bestimmt und kann recht gut durch eine Gaußfunktion wiedergegeben werden. Während der Molekülresonanzmessung erfolgt der Durchlauf durch eine atomare Resonanz jedoch innerhalb weniger Sekunden, also in einer Zeit, die mit der Zeitkonstanten der Nachweiselektronik vergleichbar ist. Hauptsächlich ist das Einschwingverhalten des Lock-in-Verstärkers die Ursache für eine Signalverformung und -verzögerung. Das Verhalten des Verstärkers entspricht dem eines Parallel-RLC-Kreises der Güte Q und der Resonanzfrequenz ν, d.h. Amplitudenänderungen erfolgen mit einer Zeitkonstanten

$$\tau = \frac{Q}{\pi \nu} \qquad (7.09)$$

Aus den Einstelldaten des Geräts

$$Q = 10{,}0$$
$$\nu = 3{,}0\,\text{Hz}$$

folgt $\tau = 1.06$ s. Entsprechend der Kanalfortschaltfolgezeit (0,9 s /Kanal) des Signal Averagers ergibt das eine Kanal-"Zeitkonstante" von

$$\tau_K = 1{,}2 \text{ Kanäle}$$

Das Ergebnis der Verarbeitung eines gaußförmigen Signals durch ein Integrierglied der Zeitkonstanten τ läßt sich nicht in geschlossener Form exakt angeben. Für das in der entsprechenden Formel enthaltene Glied der Form

$$\int_{-\infty}^{x} e^{-x'^2} dx'$$

wurde daher eine Näherungsformel verwendet, die für die Berechnung im Computer geeignet ist [72]. Je nach Breite des Eingangssignals ergeben sich nach der Verarbeitung mehr oder weniger unsymmetrische Kurven. Diese Funktionen wurden - mit der Linienbreite, -höhe und -lage des Eingangssignals als freie Parameter - zur Anpassung der zwei bzw. drei Referenzlinien benutzt.

Auch das Kernresonanzsignal erfährt eine Verformung, allerdings bleibt, da die Linienbreite groß gegenüber der in Kanalnummern umgerechneten Lock-in-Zeitkonstanten ist, die Lorentzform erhalten. Die gesamte Kurve wird nur um τ zu späteren Zeiten hin verschoben. Nach der Anpassung der Lorentzkurve muß also die Lage des Maximums entsprechend dieser Verschiebung korrigiert werden.

Die Anpassung der Lorentzfunktion an das Kernresonanzsignal gelang zunächst nicht vollständig. Alle gemessenen Kurven waren etwas unsymmetrisch, d.h. vor der Resonanzstelle verliefen sie höher, hinter der Resonanzstelle niedriger als die angepaßte Lorentzkurve. Auch bei einigen sehr rauscharmen Linienbreitenmessungen war dieser Effekt schon aufgefallen, hatte aber so gut wie keinen Einfluß auf die Bestimmung der Linienbreite. Hier jedoch, wo die Lage des Maximums interessiert, erweist sich die Unsymmetrie als sehr störend, weil das Anpassungsprogramm diese Abweichung der Ausgleichsfunktion von der Meßkurve dadurch zu vermindern sucht, daß es die Lage des Maximums zu kleineren Feldstärken hin verschiebt. Dadurch entsteht ein Fehler, der immerhin bis zu 5 Kanälen (entsprechend etwa 130 μT) betragen kann.

Auf der Suche nach der Ursache für die Unsymmetrie konnte zunächst einmal sichergestellt werden, daß der Untergrund horizontal verlief, d.h. ohne HF oder ohne Lichteinstrahlung wurde unabhängig vom Magnetfeld vom Lock-in-Verstärker die Spannung 0 V (vom Rauschen abgesehen) abgegeben. Das bedeutet, daß das Signal selbst vor der Resonanzstelle größer sein muß als dahinter. Fehler in der Nachweiselektronik, wie etwa eine Magnetfeldabhängigkeit des Fotozellenstroms, konnten durch entsprechende Tests ausgeschlossen werden.

Eine Unsymmetrie physikalischer Natur entsteht dadurch, daß die Hfs-Wechselwirkung, die für den Polarisationsübertrag vom Elektronen- auf den Kernspin innerhalb der Atome verantwortlich ist (s. Kapitel 2.2.1), bei den vorliegenden Magnetfeldern schon deutlich abnimmt. Eine Berechnung von $\langle I_z \rangle$, wie es durch Hfs-Wechselwirkung aus einem anfänglichen $\langle S_z \rangle = 1/2$ zustandekommt, ist in Abb.7.4 in Abhängigkeit vom Magnetfeld dargestellt. Eine Analysierung des Kurvenver-

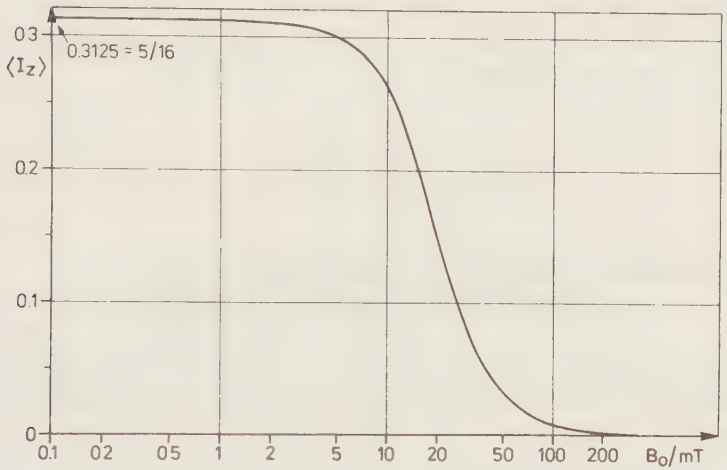

Abb.7.4: Die Abnahme der durch Hfs-Wechselwirkung bedingten aus einem anfänglichen $\langle S_z \rangle = 1/2$ entstehenden Kernspinpolarisation mit wachsendem Magnetfeld.

laufs im Bereich um $B_0 = 10$ mT ergab in sehr guter Näherung den Zusammenhang

$$\langle I_z \rangle = \langle I_z \rangle (B_0 = 0) \cdot \left\{ 1 - 1{,}578 \cdot 10^{-3} \left(\frac{B_0}{mT} \right)^{2{,}01} \right\} \qquad (7.10)$$

Wird die Kernspinpolarisation der Atome kleiner, dann wird entsprechend auch die Kernspinpolarisation der Moleküle kleiner, so daß auch die Signalhöhe in gleichem Maße abnimmt.

Diese Korrektur, die an der Lorentzkurve angebracht wurde, führt zu einer Verkleinerung der Amplitude um etwa 5 %. Die Magnetfeldabhängigkeit ist allerdings nicht so stark, daß damit die Unsymmetrie der Meßkurven erklärt werden kann. Weitere Effekte, die das Signal in dem gemessenen Maß bei kleinerem Magnetfeld höher werden lassen als bei höherem Feld, konnten bisher nicht gefunden werden.

Unter der Annahme, daß ein solcher Effekt in einem kleinen Magnetfeldintervall in erster Näherung linear in B_o ist, wurde bei der Anpassung der Meßkurven ein entsprechender Faktor $(1 - \text{const.} \cdot (B_o - B_{oRes.}))$ mit in die Rechnung hineingenommen. Die Auswertung ergab jetzt einwandfreie Anpassungen ohne systematische Abweichungen, so daß sich eine Korrektur in zweiter Ordnung erübrigte.

7.4.2 Bestimmung der Resonanzfeldstärke

Der Lage der zwei bzw. drei atomaren Resonanzlinien im Kanalmaßstab des Signal Averagers wird die jeweilige unter Verwendung der Breit-Rabi-Formel berechnete Resonanzfeldstärke zugeordnet. Bei drei Referenzlinien wird dazu eine Ausgleichsgerade berechnet, wobei auch Angaben über die Genauigkeit der Magnetfeldkalibrierung und die Linearität der Aufzeichnung gewonnen werden. Damit ist eine genaue Zuordnung der Kanalnummern zu Magnetfeldstärken für jede einzelne Messung möglich. Die Genauigkeit dieser Kalibrierung beträgt etwa $\pm 0{,}4\,\mu T$ (3 Standardabweichungen). Aus der in der Anpassung berechneten Lage der Linienmitte der Molekülresonanz im Kanalmaßstab ergibt sich dann die molekulare Resonanzfeldstärke. Die Unsicherheit dieses Wertes wird im wesentlichen durch die Unsicherheit bei der Bestimmung der Linienmitte im Anpassungsprogramm bestimmt, sie beträgt meist etwa $\pm 5\,\mu T$.

7.5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der einzelnen Messungen mit ihren Fehlern sind in Abb.7.5 eingetragen.

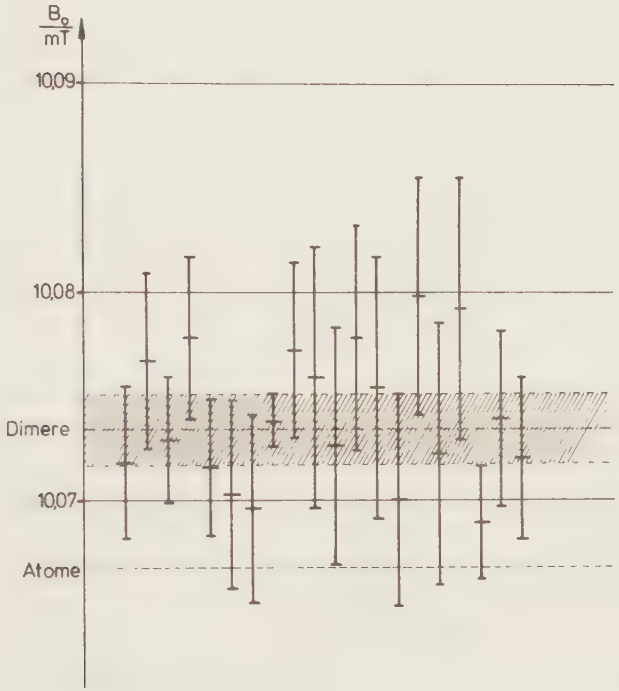

Abb.7.5: Ergebnisse der einzelnen Messungen für die Molekül-Resonanzfeldstärke. Die Fehlerbalken entsprechen einer Unsicherheit von ± 3 Standardabweichungen. Eingetragen sind außerdem der Mittelwert aller Messungen (Molekülresonanz) mit seinem Unsicherheitsbereich (3 Standardabweichungen) und das Ergebnis für Atome aus [36] (Atomstrahlresonanz).

Aus den einzelnen Meßergebnissen ergibt sich als gewichtetes Mittel die Resonanzfeldstärke

$$B_o = 10{,}0734\ \text{mT} \pm 1{,}7\ \mu\text{T}\ ,$$

die in Abb.7.5 besonders gekennzeichnet ist. Unter Berücksichtigung des Bloch-Siegert-Shift, der allerdings nur etwa 1,5 Standardabweichungen ausmacht, entspricht das einem effektiven magnetischen Moment des Kaliumkerns im K_2-Molekül von

$$\mu_I = 0{,}390661(66)\,\mu_N$$

bzw. einem g_I-Faktor von

$$g_I = 0{,}260441(44)\ .$$

Der Vergleich mit den Atomstrahlresonanzmessungen von Beckmann et al. [36], die für das freie Kaliumatom

$$\mu_I = 0{,}3909119(23)\,\mu_N$$
$$g_I = 0{,}2606079(16) \qquad *)$$

ergaben, liefert für die Differenz der Abschirmkonstanten

$$\sigma(K_2) - \sigma(K) = +64(17)\cdot 10^{-5}$$

Aus einer NMR-Messung von Brinkmann [73] an KCOOH in wässriger Lösung, die

$$\mu_I = 0{,}390948(5)\,\mu_N$$
$$g_I = 0{,}260632(3)$$

ergab, läßt sich

$$\sigma(K^+_{aq}) - \sigma(K) = -88(15)\cdot 10^{-6}$$

berechnen. In Tab.7.1 sind die Differenzen von Abschirmkonstanten der Alkaliatome, die sich aus bisher vorliegenden Messungen des g_I-Faktors berechnen lassen, zusammengefaßt.

---

*) Die relative Genauigkeit der Messung von $g_I' = g_I \cdot m_e/m_p$ in [36] war mit etwa 10^{-6} besser; bei der Umrechnung geht jedoch im wesentlichen die geringere Genauigkeit, mit der m_p/m_e bekannt ist, ein.

Tab.7.1: Bisher aus Messungen des g_I-Faktors berechenbare Differenzen von Abschirmkonstanten der Alkalien.
A : Messung am Atomstrahl bzw. durch optisches Pumpen und magnetische Resonanz im Gas.
A^+ : Messung durch Ladungsaustausch mit optisch gepumpten Atomen im Gas und magnetische Kernresonanz.
A_2 : Messung durch Polarisationsaustausch zwischen Atomen und Molekülen im Gas und magnetische Kernresonanz.
A^+_{aq} : NMR-Messung in wässriger Lösung.

Kern	$\sigma(A^+)-\sigma(A)$	$\sigma(A_2)-\sigma(A)$	$\sigma(A^+_{aq})-\sigma(A)$
^6Li			$-11,4(8)\cdot 10^{-6}$
^7Li		$^*+2,1\cdot 10^{-6}$	$-11,0(7)\cdot 10^{-6}$
^{23}Na		$-29(16)\cdot 10^{-6}$	$-60,5(10)\cdot 10^{-6}$
^{39}K		$^{**}+640(170)\cdot 10^{-6}$	$^*-88(15)\cdot 10^{-6}$
^{41}K			$-101,1(54)\cdot 10^{-6}$
^{85}Rb			
^{87}Rb	$^*-3,8(26)\cdot 10^{-6}$		$^{**}-211,6(12)\cdot 10^{-6}$
^{133}Cs	$-14(12)\cdot 10^{-6}$	$-221(12)\cdot 10^{-6}$	$^{**}-344,3(58)\cdot 10^{-6}$
	[62,36] außer * [66,63]	[62,36] außer * [70,74] berechnet ** diese Arbeit, [36]	[65,36] außer * [73,36] ** [65,64,63]

Unter der Annahme, daß für die Moleküle eine ähnliche Zunahme der Abschirmkonstantendifferenz mit der Kernladungszahl auftritt wie für die Ionen in Lösung [36], würde man nach den Messungen in [62] einen erheblich kleineren Wert für Kalium als den hier gemessenen und mit umgekehrtem Vorzeichen erwarten. Eine endgültige Wertung dieser Ergebnisse sollte jedoch zurückgestellt werden, bis einerseits auch für die übrigen Alkalidimere Messungen vorliegen und andererseits verläßliche theoretische Berechnungen für die magnetische Abschirmung in diesen Molekülen durchgeführt worden sind. Es soll aber nicht

völlig ausgeschlossen werden, daß unsere Messung noch unerkannte systematische Fehler enthält, die mit der in ihrer Ursache noch ungeklärten Unsymmetrie der Resonanzsignale in Zusammenhang stehen. Interessant ist, daß unser jetziges Ergebnis innerhalb der Fehlergrenzen mit unserem früheren Ergebnis, das in [11] veröffentlicht wurde und aus einer Meßreihe mit größerer Unsicherheit stammt, übereinstimmt.

8. Literaturverzeichnis

[1] A.Kastler; J.Phys.Radium 11, 255 (1950)

[2] W.Schneider; Dissertation, Marburg 1971

[3] B.Kamke; Dissertation, Marburg 1977

[4] H.G.Dehmelt; Phys.Rev. 105, 1487 (1957)

[5] W.Franzen; Phys.Rev. 115, 850 (1959)

[6] H.G.Dehmelt; Phys.Rev. 109, 381 (1958)

[7] W.Happer; Rev.Mod.Phys. 44, 169 (1972)

[8] H.Nienstädt, G.Schmidt, S.Ullrich, H.G.Weber, G.zu Putlitz; Phys.Lett. 41A, 249 (1972)

[9] W.Kamke; Diplomarbeit, Marburg 1974, unveröffentlicht

[10] M.Kompitsas, H.G.Weber; Chem.Phys.Lett. 35, 277 (1975)

[11] W.Kamke; Phys.Lett. 55A, 15 (1975)

[12] G.Gupta, W.Happer, G.Moe, W.Park; Phys.Rev.Lett. 32, 574 (1974)

[13] H.-J.Glas, H.G.Weber; Chem.Phys.Lett. 44, 574 (1976)

[14] H.G.Weber, H.-J.Glas, R.Huber, M.Kompitsas, G.Schmidt, G.zu Putlitz; Z.Physik 268, 91 (1974)

[15] R.Huber, H.G.Weber, H.Nienstädt, G.zu Putlitz; Phys.Lett. 55A, 141 (1975)

[16] F.König, H.G.Weber; Chem.Phys.Lett. 44, 293 (1976)

[17] A.N.Nesmeyanov, Vapour Pressure of the Chemical Elements, Amsterdam 1963

[18] A.Kastler; Acta Phys.Pol. 34, 693 (1968)

[19] G.Alzetta, A.Gozzini, L.Moi; C.R.Acad.Sc.Paris 274, 39 (1972)

[20] E.U.Condon, G.H.Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1970

[21] W.Hanle; Z.Physik 41, 164 (1927)

[22] R.W.Wood, F.Mohler; Phys.Rev. 11, 70 (1918)

[23] M.Elbel, A.Koch, W.Schneider; Z.Physik 255, 14 (1972)

[24] A.Koch; Diplomarbeit, Marburg 1967, unveröffentlicht

[25] L.W.Anderson, A.T.Ramsey; Phys.Rev. 124, 1862 (1961)

[26] L.W.Anderson, A.T.Ramsey; Phys.Rev. 132, 712 (1963)

[27] W.Franżen, A.G.Enslie; Phys.Rev. 108, 1453 (1957)

[28] W.Raith; Z.Physik 163, 467 (1961)

[29] D.M.Brink, G.R.Satchler, Angular Momentum, Oxford 1968

[30] N.F.Ramsey, Molecular Beams, Oxford 1956

[31] J.M.B.Kellogg, I.I.Rabi, N.F.Ramsey, J.R.Zacharias; Phys.Rev. 57, 677 (1940)

[32] A.Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford 1961

[33] G.Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Princeton 1950

[34] G.Breit; Phys.Rev. 37, 51 (1931)

[35] H.Kopfermann, Kernmomente, Frankfurt 1956

[36] A.Beckmann, K.D.Böklen, D.Elke; Z.Physik 270, 173 (1974)

[37] E.R.Cohen, J.W.M.Dumont; Rev.Mod.Phys. 37, 537 (1965)

[38] V.S.Shirley; Table of Nuclear Moments, in: Hyperfine Interactions in Excited Nuclei 4, Rehovot 1970

[39] B.N.Taylor, W.H.Parker, D.N.Langenberg, Rev.Mod.Phys. 41, 375 (1969)

[40] R.G.Brewer; Rev.Sc.Instr. 32, 1356 (1961)

[41] U.Cappeller, L.Dellit, W.Mazurkewitz; Exp.Technik Physik 20, 327 (1972)

[42] R.Ostermann; Dissertation, Marburg 1977

[43] W.Farr, E.-W.Otten; Appl.Phys. 3, 367 (1974)

[44] Ph.R.Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, New York 1969

[45] R.A.Logan, R.E.Coté, P.Kusch; Phys.Rev. 86, 280 (1952)

[46] U.Buck, H.Pauly; Z.Phys.Chem.,Neue Folge 44, 228 (1966)

[47] J.C.Whitehead, R.Grice; Faraday Discuss.chem.Soc. 55, 320 (1973)

[48] H.G.Weber; Habilitationsschrift, Heidelberg 1976

[49] J.C.Whitehead, R.Grice; Mol.Phys. 26, 267 (1973)

[50] J.C.Whitehead; Mol.Phys. 29, 177 (1975)

[51] P.J.Foster, R.E.Leckenby, E.J.Robbins; J.Phys.B 2, 478 (1969)

[52] J.Troe, H.G.Wagner; Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 71, 930 (1967)

[53] H.Johnston, J.Birks; Accounts Chem.Res. 5, 327 (1972)

[54] G.W.Tregay, W.G.Valence, D.I.MacLean; J.Chem.Phys. 59, 1634 (1973)

[55] J.H.Kiefer, H.P.G.Joosten, W.D.Breshears; Chem.Phys.Lett. 30, 424 (1975)

[56] R.C.Millikan, D.R.White; J.Chem.Phys. 39, 3209 (1963)

[57] H.-J.Glas; Dissertation, Heidelberg 1976

[58] H.-J.Glas, H.G.Weber; Z.Physik A 284, 253 (1978)

[59] R.G.Gordon; J.Chem.Phys. 44, 228 (1966)

[60] M.Bloom; Physica 23, 237 (1957)

[61] B.C.Sanctuary; Can.J.Phys. 51, 2488 (1973)

[62] R.Huber, F.König, H.G.Weber; Z.Physik 281A, 25 (1977)

[63] C.W.White, W.M.Hughes, G.S.Hayne, H.G.Robinson; Phys.Rev. 174, 23 (1968)

[64] C.W.White, W.M.Hughes, G.S.Hayne, H.G.Robinson; Phys.Rev.A 7, 1178 (1973)

[65] O.Lutz; Phys.Lett. 25A, 440 (1967)

[66] S.J.Davis, J.J.Wright, L.C.Balling; Phys.Rev.A 9, 1494 (1974)

[67] W.E.Lamb; Phys.Rev. 60, 817 (1941)

[68] G.Malli, S.Fraga; Theor.Chim.Acta 5, 275 (1966)

[69] N.F.Ramsey; Phys.Rev. 78, 699 (1950)

[70] H.J.Kolker, M.Karplus; J.Chem.Phys. 41, 1259 (1964)

[71] S.D.Rosner, R.A.Holt, T.D.Gaily; Phys.Rev.Lett. 35, 785 (1975)

[72] M.Abramowitz, I.A.Stegun, Handbook of Mathematical Functions, National Bureau of Standards, 1968

[73] D.Brinkmann; Phys.Lett. 27A, 466 (1968)

[74] K.M.S.Saxena, P.T.Narasimhan; Int.J.Quant.Chem. 1, 731 (1967)

[75] R.A.Brooks, C.H.Anderson, N.F.Ramsey; Phys.Rev. 136A, 62 (1964)

[76] D.J.Larson, P.A.Valberg, N.F.Ramsey; Phys.Rev.Lett. 23, 1369 (1969)

[77] S.B.Crampton, D.Kleppner, N.F.Ramsey; Phys.Rev.Lett. 11, 338 (1964)

[78] S.Pensilin, T.Moran, V.W.Cohen, G.W.Winkler; Phys.Rev. 127, 524 (1962)

[79] B.Smaller, E.Yasaitis, H.L.Anderson; Phys.Rev. 81, 896 (1951)

[80] R.C.Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., Cleveland 1974

[81] C.E.Moore, Atomic Energy Levels, Vol.1, Washington 1949

[82] E.B.Gordon, B.I.Ivanov, A.P.Perminov, E.S.Medvedev, A.N.Ponomarev, V.L.Tal'Roze; Chem.Phys. 8, 147 (1975)

[83] L.D.Landau, E.M.Lifshitz; Mechanics, Oxford 1960

[84] A.Dalgarno, W.D.Davidson; Adv.Atom.Mol.Phys. 2, 1 (1966)

[85] R.W.Molof, H.L.Schwartz, T.M.Miller, B.Bederson; Bull.Am.Phys.Soc. 18, 1500 (1973)

[86] R.W.Molof, T.H.Miller, H.L.Schwartz, B.Bederson, J.T.Park; J.Chem.Phys. 61, 1816 (1974)

Tab.9.1: Oft gebrauchte Daten der häufigsten Alkaliatome und -moleküle. (Zum Vergleich sind - soweit bekannt - die entsprechenden Daten auch für Wasserstoff angegeben.)

Atom	I	g_I	μ_I/μ_N	$Q/10^{-24}cm^2$	$\Delta\nu_{Hfs}$/MHz	m/u	λ_{D_2}/nm	λ_{D_1}/nm
^1H (100%)	1/2	+5,585418***	+2,792709		1420,4057518****	1,007825		
^2H (0,015%)	1	+0,8574183****	+0,8574183	+0,002796	327,38435251**	2,0140		
^6Li (7%)	1	+0,8219415	+0,8219415	-0,0008	228,2052590	6,01512	670,7761*	670,7912*
^7Li (93%)	3/2	+2,170672	+3,256008	-0,04	803,5040866	7,01600		
^{23}Na (100%)	3/2	+1,477353	+2,216030	+0,10... 0,15	1771,6261288	22,9898	588,9953	589,5923
^{39}K (93%)	3/2	+0,2606079	+0,3909119	+0,06... 0,09	461,7197202	38,96371	766,4907	769,8979
^{41}K (7%)	3/2	+0,1430439	+0,2145659	+0,08... 0,11	254,0138720			
^{85}Rb (72%)	5/2	+0,5391550*	+1,347888	+0,28... 0,32	3035,732439***	84,9117	780,0227	794,760
^{87}Rb (28%)	3/2	+1,827188**	+2,740782	+0,14... 0,15	6834,6826140***			
^{133}Cs (100%)	7/2	+0,7323393	+2,563188	-0,003	9192,631770*	132,9051	852,110	894,350
	aus [30] [35]	[36], außer * [56] ** [55] *** [39] in H_2O **** aus dem Wert für ^1H mit μ_p/μ_d nach [79]		aus [38] (große Unsicherheiten, starke Abweichungen zwischen angegebenen Werten.)	[36], außer * derzeitiger Frequenzstandard ** [76] *** [78] **** [77]		aus [80], außer * aus [81]	

(Die angegebenen Moleküldaten beziehen sich, soweit sie vom Zustand abhängig sind, auf den Grundzustand $^1\Sigma_g^+$)

	m_{red}/u *	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	D_o^o/eV	R_e/10^{-8}cm	$\frac{eqQ}{h}$/MHz	c'/kHz	g_J
$^1H_2$	0,503913	4395,2	60,80	4,476	0,7416			
$^2H_2$	1,0070	3608,3	40,5747	4,553		0,2250 *		
$^6Li_2$	3,00756							
$^7Li_2$	3,50800	351,43	0,6727	1,03	2,672	+0,060		+0,10797
$^{23}Na_2$	11,4949	159,23	0,15471	0,73	3,078	-0,423 -0,4637 **	0,17	0,03892
$^{39}K_2$	19,48186	92,64	0,05622	0,514	3,923	-0,158		0,02163
$^{41}K_2$								
$^{85}Rb_2$	42,4559	57,28		0,49		-1,10		0,00953
$^{87}Rb_2$						-0,580		
$^{133}Cs_2$	66,9526	41,990		0,45		+0,23		0,00547
	* aus m(Atom) bezogen auf m(^{12}C) = 12,00000 u	aus [33]				[45], außer * aus [30] ** für J = 28 [71]	[71]	[75]

m_{red} = reduzierte Masse, ω_e = Gleichgewichtsschwingungskonstante, B_e = Gleichgewichtsrotationskonstante, D_o^o = Dissoziationsenergie vom Grundzustand aus, R_e = Gleichgewichtsabstand der Kerne, c' = Spin-Bahn-W.W.-Konstante, g_J = g-Faktor der Rotation.

Herrn Prof.Dr.M.Elbel möchte ich danken für die Idee zu dieser Arbeit, für die Möglichkeit, sie in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, für sein stetes Interesse und für seine wertvollen Anregungen im Verlauf der Arbeit.

Meinen Laborkollegen Herrn Dr.W.Schneider, Herrn K.Ohlenbusch, Frau Dr.B.Kamke, Herrn B.Vettin, Herrn K.Nahrstedt, Herrn H.Doebler, Herrn A.Eichhorn und Herrn Dr.J.C.Amaré möchte ich danken für ihr Interesse und ihre Bereitschaft, bestehende Probleme zu diskutieren. Insbesondere danke ich Herrn A.Eichhorn für seine Hilfe bei Problemen der Auswertung der Meßergebnisse. Ganz besonderer Dank gilt meiner Gattin Frau Dr.Barbara Kamke für ihre Hilfsbereitschaft beim Experimentieren, ihr reges Interesse an Diskussionen über aufgetretene Schwierigkeiten und für ihr Verständnis dafür, daß nicht nur eine laufende Apparatur oft auch am Wochenende und nachts versorgt werden wollte, sondern daß auch während der Auswertung und der Fertigstellung der Arbeit das Familienleben ein wenig litt. Danken möchte ich auch Herrn Prof.Dr.C.Wissel für seine Diskussionsbereitschaft und seine Beratung in Fragen der theoretischen Beschreibung der Dissoziation von Dimeren.

Danken möchte ich ebenso den Herren der Elektronik-, der feinmechanischen und der Holzwerkstatt für die sorgfältige Herstellung von Bestandteilen der Apparatur, besonders danke ich Herrn Dr.R.Thielmann und Herrn G.Ehlers für ihre Beratung in elektronischen Fragen und die Erfüllung einiger Sonderwünsche durch die Konstruktion geeigneter Geräte. Nicht zuletzt geht mein besonderer Dank an unseren Glasbläsermeister Herrn M.Beetz, der bei der Konstruktion und Herstellung der verschiedenen Lampen und der Resonanzzelle sein Interesse, seine Geduld, seinen Einfallsreichtum und sein Geschick bewiesen hat, wenn es sein mußte, auch nach Feierabend.

Lebenslauf

Am 25. November 1948 wurde ich, Wolfgang Kamke, in Marburg als Sohn des Physikers Detlef Kamke und seiner Ehefrau Anneliese Kamke, geb. Schlamp, geboren.

Von 1955 bis 1959 besuchte ich die Brüder-Grimm-Schule in Marburg, von 1959 bis 1967 das Gymnasium Philippinum. Dazwischen, vom Sommer 1960 bis Ostern 1961 lebte ich mit meinen Eltern in Altadena, Cal., USA und besuchte dort die Altadena Elementary School. Nach dem Abitur am 19. Juli 1967 war ich mit meinen Eltern für ein Jahr in Oak Ridge, Tenn., USA. Während dieser Zeit war ich an der University of Tennessee in Knoxville in den Fächern Physik, Mathematik und Chemie eingeschrieben.

Im WS 1968/69 begann ich das Studium der Physik an der Ruhr-Universität in Bochum, wo ich am 22. Juli 1970 die Diplomvorprüfung ablegte. Nach dem Hauptstudium vom WS 1970/71 bis zum SS 1972 an der Philipps-Universität in Marburg und der Fächerprüfung am 12. Oktober 1972 fertigte ich in der Arbeitsgruppe Atomphysik des Fachbereichs Physik bei Herrn Prof.Dr.M.Elbel meine Diplomarbeit an. Nach Abschluß der Diplomprüfung am 29. Oktober 1974 begann ich in der gleichen Arbeitsgruppe mit der Arbeit an meiner Dissertation, die im März 1978 fertiggestellt wurde.

Am 28. September 1973 heiratete ich Barbara de Jong. Am 7. Mai 1976 wurde unsere Tochter Stefanie, am 11. Mai 1977 unser Sohn Andreas geboren.

Meine Hochschullehrer waren die Herren Professoren und Dozenten

Kamke, von Buttlar, Kneller, Schlumbohm, Kröll, Kümmel
(in Bochum in Physik)

Kellerer, Ewald, Mannshardt, Ehlich, Helmberg
(in Bochum in Mathematik als Pflichtnebenfach)

Specker, Bergmann
(in Bochum in Chemie als Pflichtnebenfach)

Elbel, Rößler, Wolter, Großmann, Ganßauge, Zimmermann, Walcher,
Kerler, Cappeller, Ludwig, Stuke, Fischer, Hühnermann
(in Marburg in Physik)

Starke, Brandt
(in Marburg in Kernchemie als Wahlpflichtfach)

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf – Telefon: 09545 / 8791